ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 AVRIL 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie est informée du XXXIIe CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, qui se tiendra à Barcelone, du 23 au 30 octobre 1960.

M. HENRI VILLAT s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un volume : *Les Transformations de Mellin et de Hankel*, de M. SERGE COLOMBO, édité par le Centre National de la Recherche Scientifique. Ce volume fait partie de la collection de Monographies créée par le C. N. R. S. en vue des applications des Mathématiques à la Physique mathématique dans le cadre du Centre d'études mathématiques en vue des applications dirigé par M. LOUIS DE BROGLIE à l'Institut Henri Poincaré.

Le travail en question répond entièrement à son objet, qui est de faciliter aux chercheurs l'usage des transformations (qui deviennent actuellement de plus en plus nombreuses et utiles), grâce auxquelles les problèmes se transposent d'une théorie à l'autre, et interpénètrent leurs résultats. Il n'est que de penser aux services déjà rendus par le Traité de M. GÉRARD PETIAU sur les fonctions de Bessel, pour être convaincu des services éminents que peut rendre un ouvrage de cette nature.

On connaît déjà suffisamment les travaux antérieurs de M. S. COLOMBO, pour être assuré que le présent Travail ne le cède en rien à ses devanciers sous le rapport de la clarté et de la précision. Avec raison, les points de détail par trop particuliers ont été écartés de l'exposé, tout en donnant au Lecteur toute facilité pour retrouver en lieu connu les précisions qui pourraient sembler utiles. De plus, de nombreux exemples d'applications importantes sont donnés, se rattachant aux problèmes les plus récents de la Physique mathématique moderne.

Ce volume rencontrera certainement une large audience chez tous ceux des Mathématiciens qui pensent qu'à l'heure actuelle les questions

les plus essentielles sont celles qui se rattachent à la réalité physique, bien plutôt qu'à la seule abstraction pure.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Pascal Ribéreau-Gayon. *Recherches sur les anthocyannes des végétaux. Application au genre* Vitis. (Thèse, Paris).

2° Institut national de la statistique et des études économiques pour la Métropole et la France d'Outre-mer. *Annuaire statistique de la Réunion.* 1955-1958.

3° United States Atomic Energy Commission. *The metallurgy of hafnium,* edited by D. E. Thomas and Earl T. Hayes.

4° *Asklêrôtikoi ophthalmoi kai periptôsis endophthalmiou epi pronumphês katôtatou spondulôtou* (*Sibellês*) (*Des yeux sans sclérotique et des maladies dues au parasitisme endophtalmique chez la Civelle*), par Georg. D. Athanassofoulos.

5° Aleksandr Aleksandrovitch Andronov, Aleksandr Adol'fovitch Vitt i Semen Emmanuilovitch Khaïkin. *Teorija kolebanii* (*Théorie de l'oscillation*).

6° Académie des sciences de Géorgie. Bibliothèque centrale scientifique. *Bibliografija izdanii Akademii nauk Grouzniskoï SSR.* 1937-1956 (*Bibliographie des publications de l'Académie des sciences de Géorgie de* 1937 *à* 1956). (En langues russe et géorgienne.)

7° Id. Institut metalla i gornogo dela. R. I. Agladze, V. M. Mokhov, L. I. Toptchiachvili i N. D. Gvaramadze. *Splavy margantsa s med'iou, nikelem i tsinkom* (*Alliages du manganèse avec le cuivre, le nickel et le zinc*).

8° Id. Instituta prikladnoï khimii i elektrokhimii. *Elektrokhimija margantsa* (*Electrochimie du manganèse*).

9° Académie des sciences de Bielorussie. Igor' Nikolaevitch Ermolenko. *Spektroskopija v khimii okislennykh tselliouloz* (*Spectroscopie dans la chimie des celluloses oxydées*).

10° Id. Fundamental'naja Biblioteka im. V. G. Belinskogo. *Bibliografija izdanii Akademii nauk Belorusskoï SSR. Knigi i stat'i za* 1950-1957 (*Bibliographie des publications de l'Académie des sciences de Bielorussie,* 1950-1957).

11° Id. Institut energetiki. Alekseï Vasil'evitch Lykov, Iouriï Aman'evitch Mikhaïlov. *Teorija perenosa energii i vechtchestva* (*Théorie du transport de l'énergie et de la matière*).

12° Id. Institut torfa. V. E. Rakovskiï, F. L. Kaganovitch, E. A. Novitchkova. *Khimija pirogennykh protsessov* (*Chimie de la combustion*).

13° Académie de la République populaire Roumaine. *Probleme de morfopatologie.* Vol. I.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Représentation des opérateurs de Reynolds.* Note (*) de M. **Gian-Carlo Rota**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

Cette Note continue l'étude commencée dans la Note précédente ([1]). On détermine ici tous les types d'opérateurs de Reynolds à spectre ponctuel. Nous suivons la terminologie et la notation de la Note précédente.

Rappelons qu'un opérateur de Reynolds est dit *simple* quand la seule fonction invariante est la fonction égale à un presque partout ([2]). En faisant correspondre les opérateurs de Reynolds aux transformations mesurables φ comme dans la Note précédente, les opérateurs de Reynolds simples correspondent aux transformations φ *ergodiques*. Supposons que l'opérateur de Reynolds R puisse être étendu à l'espace de Hilbert $L_2(S, \Sigma, \mu)$ et qu'il soit borné dans cet espace — hypothèse qui est toujours satisfaite quand R a une mesure invariante —. En faisant usage de la théorie classique de von Neumann de la réduction des algèbres d'opérateurs, on démontre le

Théorème 3. — *Tout opérateur de Reynolds dans* $L_2(S, \Sigma, \mu)$ *est une intégrale directe d'opérateurs de Reynolds simples :*

$$R = \int^{\oplus} R_x \, d\nu(x).$$

La démonstration suit les lignes connues de ce type de théorème ([3]). La seule difficulté consiste à choisir les espaces de Hilbert « différentiels » de telle manière que pour presque toute valeur de x l'opérateur irréductible R_x satisfait à l'identité de Reynolds. On achève cela en introduisant les espaces parfaits de Segal ([4]). Dans le cas simple de l'espérance mathématique conditionnelle, on obtient une extension d'un résultat de Birkhoff ([5]), qui fit usage de la méthode de ses décompositions subdirectes.

Malheureusement, le théorème 3 ne simplifie pas l'étude des opérateurs de Reynolds. On trouve qu'une réduction préalable aux opérateurs simples ne donne pas une structure aussi fine qu'une représentation directe. Soit donc un opérateur de Reynolds R avec spectre ponctuel. Moyennant la réduction donnée par le théorème 2, on peut supposer que cet opérateur a une mesure invariante. Ceci permet de montrer que R peut être étendu à l'espace de Hilbert $L_2(S, \Sigma, \mu)$. En effet, on obtient l'identité $Rf + R^* f = 2R^* Rf$ pour toute fonction bornée f, d'où l'on

conclut que $I - 2R$ est isométrique dans L_2. Comme le spectre de R est totalement discontinu, l'opérateur $I - 2R$ doit être unitaire, par suite R est *normal*. On obtient comme corollaire que l'opérateur adjoint R^* satisfait aussi à l'identité de Reynolds; cette dernière proposition est vraie seulement si R est normal.

En supposant que R est un opérateur de Reynolds normal quelconque dans L_2— hypothèse qui est toujours satisfaite pour les opérateurs R_1 du théorème 2 — on démontre l'existence d'une partition unique $S' + S''$ de l'espace S avec les propriétés suivantes : (*a*) Les sous-espaces complémentaires $L_2(S')$ et $L_2(S'')$ sont invariants pour l'opérateur R; (*b*) La restriction de R à $L_2(S')$ est une espérance mathématique conditionnelle; (*c*) En désignant par R'' la restriction de R à $L_2(S'')$, la famille d'opérateurs $V_t = \exp(tR^{-1} - t)$ pour t réel est de la forme $V_t f(s) = f(\varphi_t(s))$, où φ_t est un groupe à un paramètre de transformations de l'espace S'' préservant la mesure. Ce résultat réduit l'étude des transformations de Reynolds à celle des transformations de l'espace S''. Notre intérêt est pourtant opposé : on fait usage des opérateurs de Reynolds pour étudier les transformations de S''.

Supposons maintenant que le spectre de R soit ponctuel. Alors on démontre que le sous-espace S'' peut être représenté d'une manière unique comme produit $S'' = I \times S'''$ de l'intervalle $I = [0, 1]$ avec la mesure de Lebesgue et d'un espace à mesure finie (S''', Σ'', μ''). Soit $f(t, s)$ une fonction à valeurs complexes dont le domaine est $I \times S'''$, avec $t \in I$ et $s \in S'''$; étendons le domaine de f de telle manière que f devienne une fonction périodique en t avec période un pour tout t réel. On a alors le

THÉORÈME 4. — *Pour $f = f(t, s)$ ayant son support sur S'' tout opérateur de Reynolds R avec spectre ponctuel dans $L_\infty(S, \Sigma, \mu)$ est représenté par l'intégrale de Bochner* [6]

$$(\star) \qquad Rf(t, s) = \frac{r}{e^r - 1}\int_t^{1+t} e^{r(u-t)} f(u, s)\, du, \qquad s \in S'',$$

où la constante réelle r est univoquement déterminée par R.

On arrive à la décomposition $S'' = I \times S'''$ comme il suit. Soit z_0 la valeur propre de R la plus voisine de un, différente de un; on démontre que, parmi les fonctions propres correspondant à z_0, il y en a une, appelons-la f_0, telle que $|f_0(s)| = 1$ presque partout dans S''. Soit Σ' le corps borélien engendré par f_0, et soit Σ'' le corps borélien engendré par toutes les fonctions fixes pour R. On démontre ensuite que les deux corps Σ' et Σ'' sont *indépendants* au sens du calcul des probabilités, et par suite que $\Sigma = \Sigma' \times \Sigma''$ sur S''. On définit maintenant un isomorphisme de (S, Σ', μ) sur I avec sa structure borélienne en posant $f_0 \to e^{irt}$ avec r réel convenablement choisi. Comme les polynomes en f_0 sont denses dans $L_2(S, \Sigma', \mu)$, cette application s'étend à une application de tout l'espace $L_2(S, \Sigma', \mu)$ sur $L_2(I)$; on peut démontrer que cette application est *multiplicative* sur la sous-algèbre des

fonctions bornées. Par suite, en appliquant le « théorème de multiplication » de von Neumann [7], on trouve une application de S sur I qui préserve la mesure. Cela fait, la formule (★) s'ensuit en vérifiant que les opérateurs donnés dans les deux membres ont le même spectre et les mêmes multiplicités, d'où le théorème en appliquant le théorème spectral pour les opérateurs normaux.

L'opérateur (★) donne une généralisation de l'espérance mathématique conditionnelle, qui sera ultérieurement étudiée. Notons enfin que la théorie des opérateurs de Reynolds, en réduisant à un même ordre d'idées tant l'espérance mathématique conditionnelle que les transformations mesurables, donne un outil pour un développement unifié de la théorie de la convergence des martingales et les théorèmes des moyennes ergodiques.

(*) Séance du 4 avril 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2791.

(2) Cette notion est due à Mme Dubreil-Jacotin. Voir *loc. cit.* dans la Note précédente.

(3) *Cf.* J. Dixmier, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien*, Paris, 1956, chap. III.

(4) *Decompositions of operator algebras*, A. M. S., 1951.

(5) *Moyennes des fonctions bornées, Colloque d'Algèbre et Théorie des nombres*, C. N. R. S., Paris, 1950, p. 143-153.

(6) *Voir* Hille-Phillips, *Functional Analysis and Semi-groups*, A. M. S., 1958, chap. III.

(7) *Cf.* Halmos, *Math. Soc. Japan*, 1956, p. 45.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Topologie sur l'ensemble des fonctions surharmoniques* ≥ 0 *et représentation intégrale.* Note (*) de Mme **Rose-Marie Hervé**, présentée par M. Paul Montel.

On définit, dans une théorie axiomatique et avec le minimum d'axiomes, sur l'ensemble des fonctions surharmoniques ≥ 0, et même sur l'espace vectoriel des différences de deux telles fonctions, une topologie permettant d'appliquer les résultats de G. Choquet (1) et d'effectuer la représentation intégrale des fonctions surharmoniques ≥ 0; puis on indique quelques propriétés de cette topologie.

Le cadre de cette Note est l'axiomatique des fonctions harmoniques et surharmoniques de M. Brelot (2). Ω est un espace localement compact, $\overline{\Omega}$ l'espace compact obtenu en lui adjoignant le point d'Alexandroff $\mathcal{A}$. On suppose les axiomes 1, 2, 3′, Ω à base dénombrable et l'existence d'un potentiel > 0.

Notations : S^+, ensemble des fonctions surharmoniques ≥ 0 dans Ω; S, espace vectoriel des différences de deux fonctions de S^+; $\mathcal{E}^+$ ensemble des fonctions harmoniques ≥ 0 dans Ω et des potentiels à support ponctuel : $\mathcal{E}^+$ contient les génératrices extrémales du cône S^+ (3); pour δ_0 ouvert $\subset \Omega$ et $x_0 \in \delta_0$, $S^+_{(\delta_0),x_0}$ désigne l'ensemble des fonctions de S^+ harmoniques dans δ_0 et $= 1$ en x_0; $\mathcal{E}^+_{(\delta_0),x_0} = S^+_{(\delta_0),x_0} \cap \mathcal{E}^+$.

Dans l'espace S, le cône convexe saillant pointé S^+ définit une relation d'ordre, appelée « ordre spécifique ».

1. Représentation intégrale des fonctions de S^+ a l'aide des éléments extrémaux d'une base de S^+. — On définit sur S une topologie pour laquelle S est localement convexe et le cône S^+ possède une base compacte et métrisable sans qu'il soit besoin comme dans (2) d'axiome supplémentaire.

1° *Définition de la topologie sur* $\mathcal{E}^+_{(\delta_0),x_0}$. — Pour $p \in \mathcal{E}^+$, soit $\varphi(p)$ le support de p si p est un potentiel, et $\varphi(p) = \mathcal{A}$ si p est harmonique.

Théorème 1. — 1° *Il existe une topologie et une seule sur* $\mathcal{E}^+_{(\delta_0),x_0}$, *soit* T, *qui est métrisable et telle que, pour* p_n *et* $p \in \mathcal{E}^+_{(\delta_0),x_0}$, *les conditions :* $\varphi(p_n) \to \varphi(p)$ et $p_n(x) \to p(x)$ si $x \neq \varphi(p)$, entraînent $p_n \xrightarrow{T} p$.

2° $\mathcal{E}^+_{(\delta_0),x_0}$, *muni de cette topologie, est compact.*

3° T *est la moins fine des topologies sur* $\mathcal{E}^+_{(\delta_0),x_0}$, *rendant continues les applications* $p \to p(x).f \circ \varphi(p)$, *pour tous les couples* (f, x), $f \in C^+(\overline{\Omega})$, $x \in \Omega \cap \complement S_f$.

2° *Représentation intégrale des fonctions* $\in S^+$, *à l'aide d'une mesure* μ *dans* $\overline{\Omega}$ *et d'un noyau variable.* — La mesure μ est déterminée grâce au théorème de partition (4) :

Étant donné $V \in S^+$ *et* ω *ouvert* $\subset \Omega$, *il existe deux fonctions* v_ω *et* $v'_\omega \in S^+$, *caractérisées par les conditions :*

1° $V = v_\omega + v'_\omega$ *dans* Ω;

2° *v'_ω est la plus grande minorante « spécifique » de V, harmonique dans ω; et v_ω est harmonique dans $\Omega \cap \complement \overline{\omega}$.*

Théorème 2. — *Soit $V \in S^+$.*

1° *Un couple (ω_0, x_0) étant choisi, ω_0 ouvert régulier, $x_0 \in \omega_0$, on associe à V :*

— *une mesure de Radon ≥ 0 dans Ω, μ, caractérisée par la condition : pour tout ouvert $\omega \subset \Omega$: $\mu(\omega) = \int v_\omega d\rho_{x_0}^{\omega_0}$; cette mesure ne dépend que de la partie potentielle de V;*

— *une mesure de Radon ≥ 0 dans $\overline{\Omega}$, $\overline{\mu}$, dont la restriction à Ω est μ, et telle que $\overline{\mu}(\mathfrak{A}) = \int hd\rho_{x_0}^{\omega_0}$, où h est la plus grande minorante harmonique de V dans Ω.*

2° *Pour tout x où V est fini, on associe à V :*

— *une mesure de Radon ≥ 0 dans Ω, μ^x, caractérisée par la condition : pour tout ouvert $\omega \subset \Omega$: $\mu^x(\omega) = v_\omega(x)$; cette mesure ne dépend que de la partie potentielle de V;*

— *une mesure de Radon ≥ 0 dans $\overline{\Omega}$, $\overline{\mu}^x$, dont la restriction à Ω est μ^x, et telle que $\overline{\mu}^x(\mathfrak{A}) = h(x)$.*

Proposition 1. — *Étant donné $V \in S^+$, x où V est fini, et (ω_0, x_0), $\overline{\mu}^x$ est défini par une densité relativement à $\overline{\mu}$.*

Théorème 3 (5). — *Un couple (ω_0, x_0) étant choisi, toute fonction $V \in S^+$ admet une représentation intégrale unique :*

$$V(x) = \int G(x, Y)\, d\mu_1(Y),$$

où μ_1 est une mesure de Radon ≥ 0 sur $\overline{\Omega}$, G (x, Y) est, pour chaque x, défini pour μ_1 presque tout Y, considéré comme fonction de x, $\in \mathcal{E}^+$, et

$$\int G(x, Y)\, d\rho_{x_0}^{\omega_0}(x) = 1.$$

Si $\overline{\mu}$ est la mesure associée à V dans $\overline{\Omega}$, à l'aide de (ω_0, x_0), et $\overline{\mu}^x$ la mesure associée à V dans $\overline{\Omega}$ en un point x où V est fini, alors : $\mu_1 = \overline{\mu}$, et G (x, Y) est une fonction densité de $\overline{\mu}^x$ relativement à $\overline{\mu}$.

3° *Définition de la topologie* T *sur* S. — Soit $V \in S^+$, dont la représentation intégrale à l'aide d'un couple (ω_0, x_0) est $V(x) = \int G(x, Y) d\overline{\mu}(Y)$, et $f \in C^+(\overline{\Omega})$.

$$V_f(x) = \int G(x, Y) f(Y)\, d\overline{\mu}(Y) \in S^+.$$

est harmonique dans $\Omega \cap \complement S_f$, et indépendante de (ω_0, x_0) car, pour x où V est fini, $V_f(x) = \overline{\mu}^x(f)$.

Soit $W \in S$, $W = U - V$ où U et $V \in S^+$. A tout couple (f, x), $f \in C^+(\overline{\Omega})$ et $x \in \Omega \cap \complement S_f$, on associe le nombre $W_f(x) = U_f(x) - V_f(x)$.

Sur S, T est la moins fine des topologies rendant continues les formes linéaires $W \to W_f(x)$, pour tous les couples (f, x).

PROPOSITION 2. — *Sur* S, *la topologie* T *est séparée.*

PROPOSITION 3. — *Sur* S^+, *la topologie* T *est métrisable.*

PROPOSITION 4. — $S^+_{(\delta_0),x_0}$, *muni de la topologie* T, *est compact.*

On en déduit une base B de S^+, compacte pour la topologie T.

THÉORÈME 4. — *Toute fonction* $V \in S^+$ *admet une représentation intégrale unique à l'aide des éléments extrémaux de* B.

2. QUELQUES PROPRIÉTÉS DE LA TOPOLOGIE T. — 1° Dans ce qui suit, V_n et $V \in S^+$.

THÉORÈME 5. — *Si* $V_n \xrightarrow{T} V$, *alors* $V = \widehat{\liminf V_n}$, *et, pour une base* $\mathcal{B}'$ *convenablement choisie,* $\liminf V_n = \widehat{\liminf V_n}$ $\mathcal{B}'$*-presque partout.*

THÉORÈME 6. — *Si* $V_n \nearrow$ *et* $\sup V_n \not\equiv +\infty$, *alors* $V_n \xrightarrow{T} V = \sup V_n$.

THÉORÈME 7. — *Si* $V_n \searrow$, *alors* $V_n \xrightarrow{T} V = \widehat{\inf V_n}$.

THÉORÈME 8. — *Pour toute famille de fonctions* $V_i \in S^+$, $\inf V_i = \widehat{\inf V_i}$ *quasi partout sur tout borélien négligeable pour la mesure* μ *associée à* $\widehat{\inf V_i}$ *dans* Ω, *donc, pour une base* $\mathcal{B}'$ *convenablement choisie,* $\inf V_i = \widehat{\inf V_i}$ $\mathcal{B}'$*-presque partout.*

2° PROPOSITION 5. — *Pour tout couple* (ω, x), ω *régulier,* $x \in \omega$, *l'application* $V \to \int V \, d\rho_x^\omega$, *de* S^+ *dans* R^+, *est s. c. i.*

PROPOSITION 6. — *Si* ω *est régulier complètement déterminant, la même application est continue.*

3° Comparaison de T avec $\mathcal{T}(\mathcal{B}, \Omega)$ ([2]), où $\mathcal{B}$ est une base des ouverts formée de domaines réguliers.

THÉORÈME 9. — 1° *Sur* S^+, $\mathcal{T}(\mathcal{B}, \Omega)$ *est plus fine que* T, *et, si* $V_n \xrightarrow{\mathcal{T}} V$ (V_n *et* $V \in S^+$), *alors* $V = \widehat{\liminf V_n}$.

2° *Si* $\mathcal{B}$ *se compose de domaines réguliers complètement déterminants, alors, sur* S^+, $\mathcal{T}(\mathcal{B}, \Omega)$ *est identique à* T.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) G. CHOQUET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 555 et 736.

(2) M. BRELOT, *Séminaire de la Théorie du potentiel*, Institut H. Poincaré, 1 et 2, 1957 et 1958.

(3) R. M. HERVÉ, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 179.

(4) R. M. HERVÉ, *Séminaire de la Théorie du potentiel*, 3, 1959.

(5) On utilise les résultats de A. P. Morse sur la différentiation des mesures (*Trans. Amer. Math. Soc.*, 55, 1944 et 61, 1947).

PROGRAMME LINÉAIRE. — *Une méthode pour la résolution des programmes linéaires. Programmes paramétriques.* Note (*) de M. **Khaled Maghout**, transmise par M. Maurice Fréchet.

On donne ici l'application de la méthode indiquée dans une Note précédente (1) aux programmes linéaires paramétriques.

Appelons deux solutions $S_1 = (J_1, I_1)$, $S_2 = (J_2, I_2)$ « voisines » si $m - |I_1 \cap I_2| - |J_1 \cap J_2| = 1$.

Il y a entre elles une relation du type $X_k^1 X_k^2 + X_h^1 X_h^2 = 0$.

L'une d'elles contient $\alpha_k \bar{\alpha}_h$ et l'autre $\bar{\alpha}_k \alpha_h$ le reste étant le même. On appellera α_k, α_h les points de contact de ces deux solutions.

Dans le cas d'un programme paramétrique, de paramètre λ, on remarque que le zéro de X_h^1 est celui de X_k^2. On peut voir facilement que le passage d'une solution à une autre se passe en général entre voisins et au moment ou l'une des inconnues correspondant à un point de contact devient nulle. Ainsi on peut suivre sur le graphe représentant les voisinages l'évolution des solutions successives. On peut prouver que le graphe de voisinage est un graphe symétrique, homogène de degré mn.

Quand les prix a_{0j} sont paramétriques de la forme la plus générale $a_{0j} + \lambda' a'_{0j} + \ldots + \lambda^{(\nu)} a^{(\nu)}_{j0}$, on peut résoudre le problème de la façon suivante :

Première étape. — On élimine les solutions dont l'incompatibilité ne dépend pas des a_{0j}. Pour ce faire on considère pour une forme (J, I) seulement les inconnues X_j, U_i avec $i \in I$, $j \in J$. Toutes les formes qui restent sont des « solutions possibles ».

Deuxième étape. — Considérant les solutions possibles, on y calcule le reste des inconnues seulement, pour les valeurs paramétriques données.

On arrive ainsi directement à résoudre le problème et à déterminer les domaines de validité de chacune des « solutions possibles ».

Théorème 1. — *Le degré maximal d'un sommet du sous-graphe représentant les « solutions possibles » est n.*

Prenons un de ces sommets soit S_1 :

$$J_1 = \{j_1, \ldots, j_k, \ldots, j_l, \ldots, j_s\}, \qquad \overline{J}_1 = \{j_{s+1}, \ldots, j_r, \ldots, j_n\},$$
$$I_1 = \{i_{s+1}, \ldots, i_m\}, \qquad \overline{I}_1 = \{i_1, \ldots, i_s\}.$$

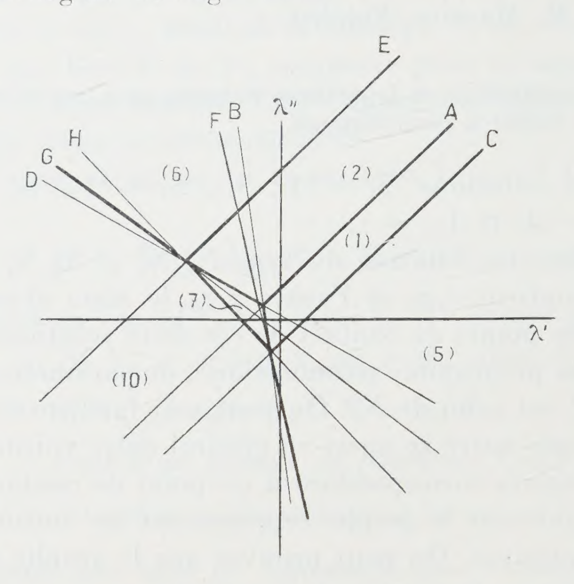
Ce sommet peut avoir un seul voisin le touchant par α_{j_r} car s'il y en a deux soit le premier S_2 le touchant par α_{j_r}, α_{j_k}, le second S_2 par α_{j_r}, α_{j_l}. S_1 et S_2 se touchent par α_{j_k}, α_{j_l} et l'on peut vérifier la relation

$$X_{j_l}^1 X_{j_r}^2 X_{j_k}^3 = - X_{j_k}^1 X_{j_l}^2 X_{j_r}^3.$$

Ces quantités ne dépendent pas de a_{0j} (1) l'une d'entre elles doit être négative. Donc S_1 peut avoir un seul voisin par α_{j_r}, et en tout n voisins.

Corollaire. — *Le nombre maximal des sommets du sous-graphe des « solution possibles » est* $\leqq [(m+n)!/m!\,n!]\;[m/(2m-1)]$.

Il se déduit facilement du théorème 1, en considérant que le graphe des voisinages est homogène de degré *mn*.



Application numérique :
Maximiser

$$3x_1+2x_2+x_3,\qquad \text{avec}\quad 2x_1+3x_2+4x_3\leqq 8,\qquad 3x_1+x_2+2x_3\leqq 5.\qquad x_1,\,x_2,\,x_3\geqq 0.$$

On écrit

$$\begin{aligned}
2\alpha_1X_1+3\alpha_2X_2+4\alpha_3X_3+\beta_1U_1 &= 8,\\
3\alpha_1X_1+\alpha_2X_2+2\alpha_3X_3+\beta_2U_2 &= 5,\\
-\bar\alpha_1X_1+2\bar\beta_1U_1+3\bar\beta_2U_2 &= 3,\\
-\bar\alpha_2X_2+3\bar\beta_1U_1+\bar\beta_2U_2 &= 2,\\
-\alpha_3X_3+4\bar\beta_1U_1+2\bar\beta_2U_2 &= 1.
\end{aligned}$$

Les formes pour lesquelles $|\mathrm{I}|+|\mathrm{J}|=m$ sont

$$S_1=\alpha_1\alpha_2\bar\alpha_3\bar\beta_1\bar\beta_2,\quad S_4=\alpha_1\bar\alpha_2\bar\alpha_3\bar\beta_1\beta_2,\quad S_7=\alpha_1\bar\alpha_2\bar\alpha_3\beta_1\bar\beta_2,\quad S_9=\bar\alpha_1\bar\alpha_2\alpha_3\beta_1\bar\beta_2,$$
$$S_2=\alpha_1\bar\alpha_2\alpha_3\bar\beta_1\bar\beta_2,\quad S_5=\bar\alpha_1\alpha_2\bar\alpha_3\bar\beta_1\beta_2,\quad S_8=\bar\alpha_1\alpha_2\bar\alpha_3\beta_1\bar\beta_2,\quad S_{10}=\bar\alpha_1\bar\alpha_2\bar\alpha_3\beta_1\beta_2.$$
$$S_3=\bar\alpha_1\alpha_2\alpha_3\bar\beta_1\bar\beta_2,\quad S_6=\bar\alpha_1\bar\alpha_2\alpha_3\bar\beta_1\beta_2,$$

$\varepsilon=(-1)^{n(m+1)}=-1$, A est toujours négatif.

$$\begin{aligned}
AX_1 &= -7.7\ (S_1)-8{,}4(S_2)-2.8\ (S_4)-1.3(S_8),\\
AX_2 &= -7.14(S_1)-2.5\ (S_4)-1.5(S_8),\\
AX_3 &= -7.15(S_1)-2.10(S_4)-1.3(S_8),\\
AU_1 &= -7.3\ (S_1)-2.3\ (S_4),\\
AU_2 &= -7.5\ (S_1).
\end{aligned}$$

La solution booléenne est $\alpha_1\alpha_2\bar\alpha_3\bar\beta_1\bar\beta_2$.

La solution algébrique est

$$X_1 = 1, \quad X_2 = 2, \quad X_3 = \frac{15}{7}, \quad U_1 = \frac{3}{7}, \quad U_2 = \frac{5}{7},$$

$$x_1 = 1, \quad x_2 = 2, \quad x_3 = 0, \quad u_1 = \frac{3}{7}, \quad u_2 = \frac{5}{7}.$$

Le cas paramétrique : Si les prix dans le problème précédent sont

$$3 + 2\lambda' + 2\lambda'', \qquad 2 + 5\lambda' + \lambda'', \qquad 1 + 3\lambda' + 5\lambda''.$$

On trouve :

Première étape.

	S_1.	S_2.	S_5.	S_6.	S_7.	S_{10}.
A........	7^2	8^2	3^2	4^2	3^2	1
AX_1.......	−7.7	−8.4	–	–	−3.5	–
AX_2.......	−7.14		3.8	–		
AX_3.......	–	−8.14	–	−4.8		
AU_1......	–	–		–	−3.14	−8
AU_2......	–	–	−3.7	−4.3	–	5

Deuxième étape.

	S_1.	S_2.	S_5.	S_6.	S_7.	S_{10}.
AX_1.......	–	–	−3(−C)	−4(−E)	–	1(−H)
AX_2.......	–	−8(−A)	–	−4(−C′)	−3(−B)	1(−F)
AX_3.......	−7(A)	–	−3(C′)	–	−3(−D)	1(−G)
AU_1......	−7(B)	−8(D)	−3(F)	−4(G)	–	
AU_2......	−7(C)	−8(E)	–	–	−3(H)	

Avec

$$A = 15 + 23\lambda' - 23\lambda'', \quad B = 3 + 13\lambda' + \lambda'', \quad C = 5 - 4\lambda' + 4\lambda'',$$

$$D = 3 - 5\lambda' - 11\lambda'', \quad C' = 5 + 11\lambda' - 11\lambda'', \quad E = 10 + 2\lambda' - 2\lambda'',$$

$$F = 2 + 5\lambda' + \lambda'', \quad G = 1 + 3\lambda' + 5\lambda'', \quad H = 3 + 2\lambda' + 2\lambda''.$$

On peut facilement voir le domaine de validité de chacune de ces solutions et les valeurs numériques correspondantes.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) K. Maghout, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2510.

(2) Saaty et Gass, *Journal of Operations Research*, août 1954, p. 316; novembre 1955, p. 395.

THÉORIE DES GRAPHES. — *Sur les problèmes de flot dans un réseau à capacités de faisceaux.* Note (*) de M. **Gaston Matthys**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Une Note antérieure [1] a démontré qu'un problème linéaire de flot sur un réseau R est équivalent à chacun des programmes linéaires associés, comme rappelé plus loin, à tout arbre de R. Dans une seconde Note [2] ont été établis deux théorèmes relatifs aux programmes linéaires. La présente Note a pour objet d'appliquer ces résultats à certains problèmes linéaires de flot.

Les contraintes linéaires du flot sont de la forme

$$\text{(I)} \qquad \sum_{u \in F_K} \varphi'_u \leq S_K,$$

les F_K étant des parties de l'ensemble U des arcs de R. Ces sous-ensembles seront désignés sous le nom de faisceaux. On veut rendre maximale une forme $\varphi D = \sum_{u \in U} D_u \varphi(u)$, les D_u étant tels que pour tout circuit μ on ait

$$\text{(II)} \qquad \sum_{u \in \mu} D_u \leq 0.$$

Construction d'un flot. — Avec l'hypothèse (II), l'algorithme de Ford [3] permet de déterminer la « longueur x_1 » d'un plus long chemin m_1 joignant l'entrée à la sortie, lorsqu'on considère les nombres D_u (de signe quelconque) comme des « distances ».

Si $x_1 \leq 0$, la solution du problème est triviale, c'est $\varphi = 0$. Supposons donc $x_1 > 0$.

Sur m_1, établissons un flot réalisant l'égalité d'une des contraintes, soit K_1, puis retranchons x_1 aux distances des arcs $u \in F_{K_1}$, et déterminons à nouveau la longueur x_2 d'un plus long chemin m_2 joignant l'entrée à la sortie.

Si $x_2 \leq 0$, la construction est achevée.

Si $x_2 > 0$, l'opération réalisée avec m_1 peut être renouvelée avec m_2. De façon plus générale, démontrons que, si $x_{l+1} > 0$, l'opération réalisée avec m_l peut être renouvelée avec m_{l+1}.

S'il existait $u \in m_{l+1}$, $u \in F_{K_{l'}}$ avec $l' \notin (1, 2, \ldots, l)$, il en résulterait que $x_{l+1} \leq$ (longueur de m_{l+1} dans l'opération l') — $x_{l'} \leq 0$, d'où contradiction. Donc, pour tout $u \in m_{l+1}$ et tout $l' \in (1, 2, \ldots, l)$, $u \notin F_{K_{l'}}$, ce qui permet de renouveler l'opération, en faisant circuler sur m_{l+1}, si nécessaire, un flot supplémentaire jusqu'à réaliser l'égalité d'une nouvelle contrainte.

On obtient finalement $x_{p+1} \leq 0$. On peut toujours se ramener à $x_{p+1} = 0$ en choisissant convenablement la *dernière* valeur à retrancher des distances. En effet, si x' est la longueur, dans l'opération p, d'un chemin

contenant r' arcs du faisceau F_{K_p}, il suffit de prendre, au lieu de x_p la valeur $\min (x'/r')$. C'est cette valeur que nous désignerons désormais par la notation x_p.

Après l'opération p, l'algorithme de Ford fournit le graphe partiel G des plus longs chemins joignant l'entrée à tout sommet de R. G étant connexe, on en extrait un arbre A. Soient H le chemin de A joignant l'entrée à la sortie et B la base des cycles C associée à A.

M désignant la matrice d'incidence arcs, faisceaux, le flot φ qui vient d'être construit engendre [*cf.* ([1])] un programme réalisable φ_c, ν de

$$[L_1] \quad \begin{cases} \varphi_c \geqq 0, \qquad \nu > 0; \\ (a) \quad \varphi_c BM + \nu HM \leqq S, \\ (b) \quad \varphi_c B_A - \nu H_A \leqq 0; \\ \operatorname{Max}(\varphi_c BD + \nu HD). \end{cases}$$

Soit γ le vecteur associé à φ_c, ν dans les conditions de la référence ([2]), c'est-à-dire de coordonnées : égales à $+1$ pour les cycles C_i tels que $\varphi_{C_i} > 0$ ainsi que pour H, et égales à 0 pour les cycles C_i tels que $\varphi_{C_i} = 0$. On considère alors le programme linéaire $[L_2]$ déduit du dual de $[L_1]$ ainsi qu'il est décrit dans la référence ([2])

$$[L_2] \quad \begin{cases} z_1 \geqq 0, \qquad z_2 \geqq 0, \qquad e \geqq 0, \\ [(B \cup H)M]_\varphi z_1 - [B_A \cup H_A]_\varphi z_2 - Ue = 0, \\ \operatorname{Min}(\gamma e), \end{cases}$$

l'indice φ indique la restriction des matrices aux égalités *a* et *b* de $[L_1]$ satisfaites par φ.

PROPOSITION 1. — *Le vecteur* z_1 *de coordonnées* $(z_1)_{K_l} = x_l$ *pour* $l = 1, 2, \ldots, p$, $(z_1)_{K_l} = 0$ *pour les autres égalités* K_l *satisfaites par* φ *est un programme de* $[L_2]$.

$x_l > 0 \Rightarrow$ égalité K_l satisfaite par $\varphi \Rightarrow z_1 > 0$ et restreint à $[L_2]$. La construction fournit pour tout cycle de B et pour H une longueur négative ou nulle. Ces longueurs étant obtenues par le calcul $(B \cup H)\,D - [(B \cup H)M]_\varphi\, z_1$, les égalités de $[L_2]$ sont donc vérifiées pour z_1, $(z_2 = 0)$ et $e \geqq 0$ calculé par différence.

PROPOSITION 2. — *Si la solution de* $[L_2]$ *est telle que* $\gamma e = 0$, φ *est solution du problème.*

C'est l'application textuelle du théorème I de la référence ([2]).

PROPOSITION 3. — *Si* φ *est entièrement contenu dans le graphe* G *des plus longs chemins,* φ *est solution du problème.*

En effet z_1 est alors tel que $\gamma e = 0$.

PROPOSITION 4. — *Si la solution de* $[L_2]$ *est telle que* $\gamma e > 0$, *on peut déterminer un flot* φ' *du problème et tel que* $\varphi' D > \varphi D$.

C'est l'application textuelle du théorème II de la référence ([2]).

Pour effectuer la construction correspondante, il faut trouver la solution du dual de $[L_2]$.

Il s'agit d'un problème linéaire de flot dans un réseau R' déduit de R en rendant symétriques les arcs de A porteurs de flot φ_u, et les arcs de fermeture des C_i tels que $e_i > 0$, $\varphi_{C_i} > 0$. Ce flot ψ doit satisfaire seulement les contraintes $[M]_\varphi$, mais avec des seconds membres nuls.

Proposition 5. — *A partir de φ', on peut déterminer un flot $\varphi^\star$, un arbre $A^\star$ et un vecteur $z_1^\star$ tels que $z_1^\star$ est un programme de $[L_2]^\star$ associé à $A^\star$ et à $\varphi^\star$.*

Il suffit d'effectuer la construction déjà décrite, en substituant au second membre S le vecteur $S - \varphi' M$. Il en résulte un flot φ'', un arbre $A^\star$ et un vecteur $z_1^\star$ qui est un programme de $[L_2]^\star$ associé à $A^\star$ et à $\varphi^\star = \varphi' + \varphi''$.

Algorithme. — Construire parallèlement un flot φ, un vecteur z_1 et le graphe partiel G des plus longs chemins.

Si φ est entièrement contenu dans G, φ est solution (proposition 3); dans le cas contraire, résoudre d'abord le problème de flot dual de $[L_2]$. Soit ψ sa solution; si $\psi D = 0$, φ est solution; si $\psi D > 0$, appliquer la proposition 4 et recommencer l'opération à partir du nouveau flot obtenu (proposition 5).

(*) Séance du 28 mars 1960.

(1) G. Matthys, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2675.

(2) G. Matthys, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2794.

(3) *Cf.* C. Berge, *Théorie des Graphes et ses applications*, Paris, 1958, p. 68.

ÉLASTICITÉ. — *Quelques remarques sur le problème du contact élastique.* Note de M. **Liviu Solomon**, présentée par M. Jean Leray.

L'équation transcendante du problème du contact élastique peut s'écrire sous une forme qui permet : 1° de prouver la monotonie de la fonction de Hertz, et donc la possibilité de résoudre l'équation par tabulation; 2° de trouver une solution approximative explicite algébrique de l'équation de Hertz, ce qui permet de démontrer que l'excentricité de l'ellipse de contact joue un rôle très réduit dans l'étude du problème.

1. Soient les rayons de courbure ρ'_i, ρ''_i des surfaces S_i ($i = 1, 2$); les courbures moyennes H_i; les coefficients d'aplatissement $h_i = \rho''_i/\rho'_i \geq 1$; les constantes $\theta_i = (1 - \nu_i)/2\pi\mu_i$. Pour le poinçon équivalent, à rayons de courbure ρ', ρ'', et le demi-espace équivalent, à constante θ, on a

$$H = H_1 + H_2; \qquad h = \frac{\rho''}{\rho'} \geq 1; \qquad \theta = \theta_1 + \theta_2. \tag{1}$$

Soient : P, la charge; $a \leq b$, les demi-axes, et k, l'excentricité de l'ellipse de contact; $a_1 = 3P/2\pi ab$, la pression maximum; δ, la pénétration. Il faut déterminer a, b, δ, a_1 des équations (1), (2) :

$$\pi a a_1 K(k) = \frac{\delta}{\theta}, \tag{2}$$

$$\frac{\pi a_1}{ak^2}[E(k) - (1 - k^2)K(k)] = \frac{1}{2\theta\rho'}, \tag{3}$$

$$\frac{\pi a_1}{ak^2}(1 - k^2)[K(k) - E(k)] = \frac{1}{2\theta\rho''}, \tag{4}$$

où K (k) et E (k) sont les intégrales elliptiques complètes de module k. Pour déterminer k, on tire de (3), (4) l'équation de Hertz :

$$g(k) = \left[\frac{1}{k^2} - 1\right]\left[\frac{K(k)}{E(k)} - 1\right] = \frac{\rho'}{\rho' + \rho''} = \frac{1}{1 + h}. \tag{5}$$

2. Nous proposons de donner aux équations (3) et (4) la forme

$$kb^3 \frac{dk}{dK} = 3P\theta\rho', \qquad kb^3 \frac{dk}{dE} = -3P\theta\rho'' \tag{6}$$

dont on obtient l'équation de Hertz sous la forme

$$f(k) = -\frac{\dfrac{dE}{dk}}{\dfrac{dK}{dk}} = \frac{1}{h}. \tag{7}$$

En tenant compte des équations que satisfont K (k) et E (k), on obtient pour df/dk une équation à solution non positive dans [0, 1]. La monotonie de $f(k)$ et $g(k)$ en résulte.

3. Des tables pour $f(k)$ ont été calculées par M. I. Zamphiresco, à

l'aide du calculateur CIFA-1. Son graphique suggère d'approximer $f(k)$ par

$$(8) \qquad f_0(k) = (1 - k^2)^{\frac{3}{4}} = f(k) + \frac{k^6}{2^9} + \frac{3k^8}{2^{11}} + \ldots.$$

La différence des solutions des équations (7) et de

$$(9) \qquad f_0(k_0) = \frac{1}{h}$$

ne dépasse jamais 0,2 %. La solution de (9) a la forme simple

$$(10) \qquad k_0 = \sqrt{1 - h^{-\frac{4}{3}}},$$

ce qui constitue une solution approximative *explicite* et *algébrique* de

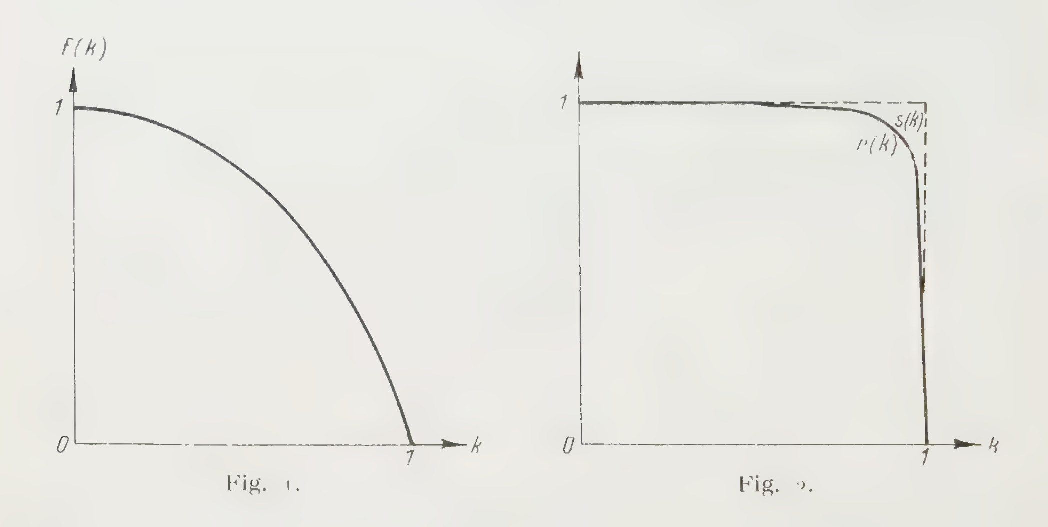


Fig. 1. Fig. 2.

l'équation de Hertz. Nous tirons encore de (5), (9) et (10) :

$$(11) \qquad \frac{a}{b} \cong h^{-\frac{2}{3}}, \qquad \frac{K(k)}{E(k)} \cong 1 + \frac{k^2}{1 - k^2 + (1 - k^2)^{\frac{1}{4}}}.$$

4. Puisque δ et a_1 ont un sens mécanique, ils ne doivent que peu dépendre de k, qui n'en a pas. Isolons les facteurs en k dans δ et a_1 :

$$(12) \qquad \delta(\rho', \rho'', \theta, P) = r(k)\,R(H, \theta, P); \qquad a_1(\rho', \rho'', \theta, P) = s(k)\,S(H, \theta, P)$$

$$(13) \qquad r(k) = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{-\frac{2}{2}} K(k)\,[E(k)]^{-\frac{1}{3}}(1 - k^2)^{\frac{1}{3}},$$

$$(14) \qquad s(k) = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{2}{3}} [E(k)]^{-\frac{2}{3}}(1 - k^2)^{\frac{1}{6}}.$$

Les fonctions R et S s'écrivent aisément. Pour r et s nous avons

$$(15) \qquad r(k) = 1 - \frac{k^4}{2^5} - \frac{k^6}{2^5} - \left(\frac{1}{2^5} - \frac{29}{2^{13}}\right) h^8 - \ldots; \qquad s(k) = r(k) + \frac{k^8}{2^{12}} + \ldots,$$

ce qu'on peut approximer par

$$r(k) \simeq s(k) \simeq t(k) = 1 - \frac{1}{2^5}\,\frac{k^4 - k^{20}}{1 - k^2}. \tag{16}$$

Les constantes à signification mécanique sont donc (sauf pour $k \cong 1$, c'est-à-dire pratiquement pour le contact le long d'une ligne) des fonctions des propriétés mécaniques des corps, de la charge totale, et de la *somme des courbures moyennes* seulement.

5. Le rapport des demi-axes de l'ellipse de section du poinçon par un plan $z = z_0$ donne $\alpha/\beta = h^{-1/2}$. Pour $z_0 = \delta$ nous avons (en utilisant (11))

$$\alpha\beta = (h+1)h^{-\frac{1}{2}}\delta H^{-1} = 2abu(k) \simeq 2ab\left\{1 + \frac{1}{4}[1 - t(k)]\right\}. \tag{17}$$

Pour $k \leq 0{,}95$ on peut prendre (avec une erreur moindre que 2 %)

$$\alpha\beta \simeq 2ab. \tag{18}$$

L'aire de contact est donc proportionnelle à δ (ce que rappelle l'hypothèse de Winkler) et égale l'aire de l'ellipse de section $z = \delta/2$, aisément calculable. On en tire a_1, par une détermination de δ.

Exemple. — Soit le problème de contact roue-rail [données de ([3])]. On y obtient $a/b = 0{,}8216$. La valeur exacte est 0,8256, et (11) donne 0,8254. La solution exacte donne $a_1 = 4511$ kg/cm²; notre solution approximative est $a_1 = 4504$ kg/cm².

TABLEAU I.

k.	$f(k)$.	$r(k)$.	$s(k)$.	$t(k)$.
0,0	1,000	1,000	1,000	1,000
0,1	0,992	1,000	1,000	1,000
0,2	0,970	1,000	1,000	1,000
0,3	0,932	0,999	0,999	0,999
0,4	0,877	0,999	0,999	0,999
0,5	0,806	0,997	0,997	0,997
0,6	0,715	0,994	0,994	0,994
0,7	0,603	0,986	0,986	0,985
0,8	0,464	0,968	0,969	0,965
0,9	0,285	0,920	0,922	0,912
0,95	0,171	0,854	0,859	0,854
0,99	0,048	0,667	0,690	–

(*) Séance du 4 avril 1960.

(1) H. HERTZ, *J. reine angew. Math.*, 92, 1882, p. 156.

(2) I. I. STAERMAN, *Kontaktnaja zadatschea théorii ouprougosti*, Moscou, 1949.

(3) S. P. TIMOSHENKO et J. N. GOODIER, *Theory of Elasticity*, New-York, 1951.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur quelques mouvements d'un profil, au sein d'un fluide, pour lesquels le torseur des efforts du fluide est celui des forces d'inertie d'un solide fictif. (Fluide parfait incompressible, en mouvement plan et en repos à l'infini.)* Note (*) de M. **Gérard Couchet**, présentée par M. Joseph Pérès.

La notion de masse virtuelle, en Mécanique des fluides, n'est certes pas nouvelle, cependant les applications semblent en nombre assez restreint puisqu'elles ne concernent que des mouvements très simples (translation ou rotation) et des corps très particuliers.

Pour tout profil à pointe on sait qu'il existe une famille de mouvements (laissant deux paramètres arbitraires sur les trois) pour lesquels la condition de Joukowsky n'entraîne pas d'échappement tourbillonnaire à la pointe. La condition de circulation constante permet de donner au torseur des forces aérodynamiques la forme qu'on rencontre dans le calcul des forces d'inertie d'un solide qui se déplace dans le vide. En particulier elle met en évidence une pseudo-masse et un pseudo centre de gravité.

Les principaux résultats peuvent se résumer ainsi qu'il suit :

1. *Notations.* — Nous utilisons des axes rectangulaires Ox, Oy liés au profil (O est le centre du profil, Ox son premier axe) et nous désignons par l, m les composantes, sur ces axes, de la vitesse de O par rapport à un système fixe O_1x_1, O_1y_1. L'angle $\overline{O_1x_1}, Ox$ est désigné par θ et nous posons $d\theta/dt = \omega$.

Ces notations sont celles de J. Pérès (*Cours de Mécanique des fluides*) et celles du fascicule CXXXV du *Mémorial des Sciences mathématiques.* Dans ces Ouvrages le lecteur trouvera les expressions des efforts dont nous indiquons, ci-après, la transformation.

2. *La résultante générale.* — On peut définir une constante μ en général complexe et un point G, fixe par rapport au profil, tels que l'affixe de la résultante générale soit $\mu\gamma_G$, où γ_G est l'affixe de l'accélération de G.

Ceci est valable pour une circulation *nulle*; pour une circulation constante Γ il suffit d'ajouter la force de Joukowsky *calculée au foyer du profil et appliquée en ce point.*

3. *Le moment résultant.* — Il existe une droite (Δ) liée au profil et pour tout point Q, de cette droite, on peut écrire la formule

$$\vec{\mathfrak{M}}_Q = \vec{V}_Q \wedge \mu\vec{V}_G + \frac{d}{dt}\left[\mu\overrightarrow{QG} \wedge \vec{V}_Q + I_Q\vec{\omega}\right]$$

qui donne le moment résultant pour la partie des efforts qui ne dépend pas directement de la circulation.

($\mu\vec{V}_G$ est le vecteur ayant pour affixe μV_G.)

I_Q, qui ne dépend que du profil et du point Q, est le pseudo-moment d'inertie; il n'est défini que pour un point Q de (Δ) et il est *réel.*

4. *Profils à centre de portance.* — Dans ce cas μ est également réel et de plus I_Q est défini pour un *point quelconque* du plan du profil. On a même la relation

$$I_Q = I_G + \mu QG^2.$$

En conséquence pour tous les mouvements à circulation nulle d'un profil à centre de portance les éléments de réduction, en G, du torseur des efforts aérodynamiques sur le profil

$$\mu \frac{d^2\dot{G}}{dt^2}, \qquad I_G \frac{d\dot{\omega}}{dt}$$

ont la même forme que pour un solide plan (pour les profils usuels μ est négatif et I_G positif).

Pour une circulation constante il suffit d'ajouter la force de Joukowsky relative au foyer du profil.

5. *Une généralisation du théorème de Joukowsky.* — Les notions introduites permettent de donner la généralisation suivante :

A tout profil à pointe, on peut attacher une transformation homographique qui fait correspondre au centre instantané de rotation I un point J dont la vitesse, d'affixe V_j, est telle que la résultante générale des efforts du fluide sur le profil soit $i\rho V_j \Gamma$ pour tout mouvement à circulation constante Γ différente de zéro.

(*) Séance du 20 avril 1960.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Numéros atomiques des éléments de la matière.* Note (*) de Mlle **Rose Aynard**, présentée par M. Louis de Broglie.

En me basant sur ma nouvelle classification (¹) des éléments de la matière, je peux donner une formule permettant d'obtenir tous les Z (numéros atomiques) du nº 1 au nº 113, étant donné sept nombres, soit

$$Z = 2n^2(L+1) + 2(n-1)^3 m + s + p + d + f.$$

TABLEAU I.

n.	L.	*m.*	*s.*	*p.*	*d.*	*f.*	Z.
0...	*n*	L − 1/2	0	0	0	0	1
			0	0	0	0	2
1...	*n* − 1	L	+1, +2	0	0	0	3, 4
			0	+1 à +5	0	0	5 à 9
			0	0	0	0	10
2...	*n* − 2	1 − L	+1, +2	0	0	0	11, 12
			0	+1 à +5	0	0	13 à 17
			0	0	0	0	18
			+1, +2	0	0	0	19, 20
			0	0	+1, +2, +3	0	21, 22, 23
	n − 3	L	−1, +1	0	+2	0	24, 25
			0	0	+1, +2, +3	0	26, 27, 28
			−1, +1	0	+2	0	29, 30
			0	+1 à +5	0	0	31 à 35
			0	0	0	0	36
			+1, +2	0	0	0	37, 38
			0	0	+1, +2	0	39, 40
3...	*n* − 2	1 − L	−1	0	+2 à +6	0	41 à 45
			−1	0	+2	0	46
			+1, +2	0	0	0	47, 48
			0	+1 à +5	0	0	49 à 53
			0	0	0	0	54
			+1, +2	0	0	0	55, 56
			0	0	+1	0 à +14	57, 58 à 71
	n − 1	2 − L	0	0	+1 à +6	0	72 à 77
			−1	0	+2, +3	0	78, 79
			+1	0	0	0	80
			0	+1 à +5	0	0	81 à 85
			0	0	0	0	86
			+1, +2	0	0	0	87, 88
			0	0	+1	0	89
4...	*n* − 4	1 − L	0	0	0	+1 à +14	90 à 103
			0	0	+1 à +7	0	104 à 110
			−1, +1	0	+2	0	111, 112
			0	+1	0	0	113

ces nombres étant soumis toutefois à la règle du tableau I. s, p, d, f désignent les électrons de ce nom.

On voit (tableau I) que pour les éléments pris dans l'ordre croissant par leurs (s, p) des couches externes 1, 2, 3 et 4, on a des sous-couches au nombre de trois pour les couches 1 et 2 et pour les trois subdivisions : $n - 3$, $n - 2$, $n - 1$ de la couche 3, et pour la couche 4 également; tandis que pour les éléments pris dans l'ordre croissant par leurs électrons (d, f) des couches internes de 3 à 7 et commençant à partir de la subdivision $n - 3$ de la couche 3, on voit que chaque sous-couche, pour chaque subdivision, est au nombre de sept (²).

(*) Séance du 4 avril 1960.
(¹) R. Aynard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2165.
(²) R. Aynard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2804.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Formulation de la Mécanique statistique quantique en fonction des nombres d'occupation.* Note (*) de MM. **Roger Balian, Claude Bloch** et **Cyrano De Dominicis**, transmise par M. Francis Perrin.

L'introduction d'un potentiel self-consistant, l'emploi de diagrammes en représentation dépendant du temps entre o et β, et l'application d'un théorème algébrique sur les opérateurs de création et d'absorption, permettent d'exprimer simplement les grandeurs thermodynamiques en fonction du nombre d'occupation pour un système quantique.

Nous établissons un développement du potentiel de Gibbs A et des grandeurs thermodynamiques pour un système quantique de particules en interaction, en fonction du nombre d'occupation de chaque état, dans une représentation en diagrammes qui diffère de celle de Lee et Yang [1]. Nous prenons, pour fixer les idées, un système de fermions dans un volume infini. Les états individuels non perturbés sont les états d'impulsion k; l'interaction conserve l'impulsion.

Nous partons du développement en perturbations [2] de A, dans la représentation (I) en diagrammes vide-vide connexes dans la formulation dépendant du temps entre o et β. Procédons par analogie avec le cas trivial d'un système de particules indépendantes dans un potentiel $\mathcal{W}_k$ pris comme perturbation; les diagrammes connexes sont alors des « colliers » d'impulsion k joignant entre eux les points représentant les interactions avec le champ externe $\mathcal{W}_k$; l'introduction de $\mathcal{W}_k$ en tant que potentiel self-consistant suffit à les ressommer, et transforme le facteur statistique f_k en le nombre d'occupation.

Relativement à chacune des impulsions k y apparaissant plusieurs fois, un diagramme est un collier de parties propres d'impulsion k jointes par des lignes k montantes ou descendantes, à chacune desquelles est attaché un facteur statistique $f_k^{\mp}$. Pour calculer la somme des contributions des diagrammes connexes obtenus en joignant, pour chaque impulsion k, les parties propres k en tous les colliers possibles, on démontre *un théorème algébrique de désenchevêtrement* de paires d'opérateurs (correspondant aux entrées et sorties de chaque partie propre pour chaque impulsion k). La nouvelle représentation (II) en diagrammes, qui résulte de l'application de ce théorème, diffère de (I) par les points suivants : chaque diagramme est composé de une ou plusieurs parties vide-vide connexes, ou *bulles composées*, à l'intérieur desquelles les lignes de même impulsion k sont toutes de même sens; une même impulsion peut être commune à des lignes appartenant à diverses bulles composées, ce qui établit une corrélation entre celles-ci (de façon simplement connexe); on attache à chaque impulsion k, lorsqu'elle figure dans une seule bulle composée, *un seul* facteur statistique $f_k^{\mp}$ suivant le sens des lignes k, et à chaque impulsion k

figurant dans n bulles composées la dérivée $(n-1)^{\text{ième}}$ de f_k par rapport à ε_k.

L'introduction d'un potentiel self-consistant $\mathcal{W}_k$ est un moyen commode pour effectuer la ressommation ; on aboutit à une représentation (III_a) dépendant du « temps » entre 0 et β, analogue à (II), mais où chaque diagramme ne comporte *qu'une seule bulle composée, un seul* facteur statistique $\mathcal{F}_k^-$ étant attaché à *l'ensemble* des lignes d'impulsion k (toutes montantes ou toutes descendantes). $\mathcal{W}_k$ figure, d'une part dans les $\mathcal{F}_k$, d'autre part, dans les propagateurs libres $e^{(\varepsilon_k+\mathcal{W}_k)(u_1-u_2)}$ attachés à une ligne allant de u_2 à u_1, et comme potentiel externe $-\mathcal{W}_k$; ces deux dernières dépendances se compensent exactement ici, ce qui conduit à la représentation (III_b) dans laquelle $\mathcal{W}_k$ n'apparaît plus que dans les facteurs statistiques $\mathcal{F}_k^-$. Si $\mathcal{O}$ est la contribution totale des diagrammes connexes vide-vide dans (III_b), considérée comme fonctionnelle de $\mathcal{F}_k^-$, on a plus précisément

$$(1)\qquad \Lambda = \beta^{-1}\int d\mathbf{k}\log\mathcal{F}_k^+ - \int d\mathbf{k}\,\mathcal{F}_k^-\mathcal{W}_k + \mathcal{O}.$$

$$(2)\qquad \mathcal{W}_k = \frac{\partial\mathcal{O}}{\partial\mathcal{F}_k^-}.$$

$$(3)\qquad \mathcal{F}_k^- = 1 - \mathcal{F}_k^+ = [1+\exp(-\alpha+\beta\varepsilon_k+\beta\mathcal{W}_k)]^{-1}.$$

En plus du terme $\int d\mathbf{k}\,\mathcal{F}_k^-\,\varepsilon_k$, l'énergie moyenne est représentée par des diagrammes dont l'interaction la plus basse est fixée au point 0.

L'application du théorème de désenchevrêtrement au propagateur relatif à l'impulsion k, défini par le produit ordonné

$$(4)\qquad G_k(u-v) = \langle T(e^{uH}\eta_k e^{-uH})(e^{vH}\eta_k^+ e^{-vH})\rangle \qquad (0<u \text{ et } v<\beta)$$

et l'introduction de $\mathcal{W}_k$, permettent de l'exprimer également dans la représentation (III) en diagrammes ouverts, avec entrée en v et sortie en u, l'itération des parties propres k se faisant par des lignes k toutes de même sens. Lorsque $v=0$ et $u-v=+0$, G_k se réduit au terme $\mathcal{F}_k^-$, de sorte que le facteur statistique $\mathcal{F}_k^-$ n'est autre que le nombre d'occupation $\langle\eta_k^+\eta_k\rangle$ de l'état d'impulsion k. La représentation (III) exprime donc les *grandeurs thermodynamiques en fonction des nombres d'occupation de chaque état.*

La ressommation qui a conduit à ce résultat montre qu'une partie de l'interaction entre particules équivaut à un potentiel self-consistant $\mathcal{W}_k$ dont l'introduction dans le nombre d'occupation non perturbé f_k^- le transforme en le vrai nombre d'occupation $\mathcal{F}_k$. Le développement (III) doit être équivalent à celui de Lee et Yang [1] ; l'équation (2) fournit aussi une condition de stationnarité de A par rapport à $\mathcal{F}_k^-$. Mais c'est la quantité $\exp(-\beta\varepsilon_k-\beta\mathcal{W}_k)-\exp(-\beta\varepsilon_k)$ qui est représentée chez eux en diagrammes ouverts, alors que nous exprimons le potentiel self-consistant $\mathcal{W}_k$ en diagrammes vide-vide, analogues à ceux qui représentent

l'énergie de Fermi ([3]), mais dans une formulation dépendant du temps. D'autre part, le *potentiel chimique n'apparaît explicitement ici que dans l'expression* (3) *du nombre d'occupation.*

(*) Séance du 11 avril 1960.
([1]) T. D. Lee et C. N. Yang, *Phys. Rev.*, 1960 (sous presse).
([2]) C. Bloch et C. De Dominicis, *Nuclear Physics*, 7, 1958, p. 459.
([3]) N. M. Hugenholtz et L. van Hove, *Physica*, 24, 1958, p. 363.

(*Service de Physique mathématique, Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Étude expérimentale de l'influence de la pression sur les résistances thermiques de contact.* Note (*) de MM. **Henri Cordier** et **René Maimi**, transmise par M. Gustave Ribaud.

1. Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence des divers paramètres qui peuvent intervenir dans la perturbation qu'apporte aux transferts de chaleur par conduction la présence d'un contact imparfait entre éléments accolés.

Cette perturbation se manifeste par un saut de température entre les surfaces en contact, d'autant plus grand que la densité de flux de chaleur qui traverse la coupure est grande.

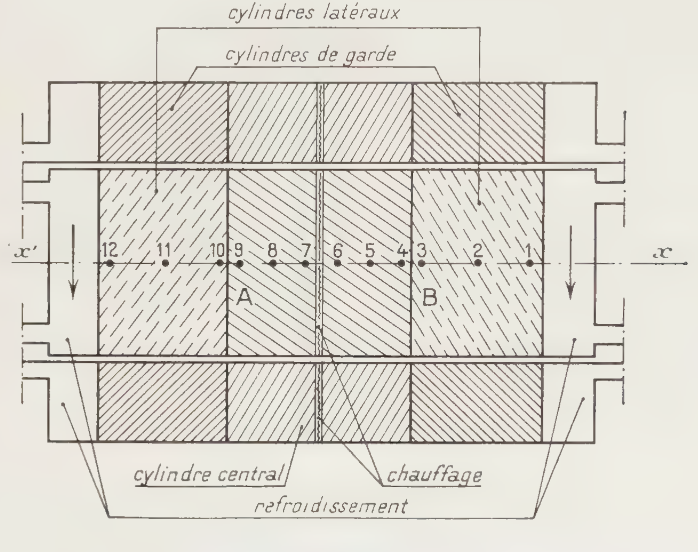


Fig. 1.

Pour pouvoir caractériser numériquement l'imperfection du contact et l'introduire dans les conditions aux limites d'un problème de conduction, on est conduit à définir une résistance thermique de contact [1] égale au rapport du saut de température à la densité de flux. Cette résistance thermique peut dépendre des conditions géométriques et mécaniques de contact (états de surface, pression, etc.) ainsi que des conditions thermiques (température moyenne sur la coupure, grandeur du flux de chaleur, etc.).

La difficulté de l'étude expérimentale de ce phénomène réside dans le fait qu'il est extrêmement malaisé de réaliser des surfaces de contact parfaitement reproductibles et que, comme dans la plupart des problèmes de conduction, la valeur élevée des constantes de temps des dispositifs étudiés rend l'expérimentation extrêmement longue si l'on veut opérer en régime thermique établi.

2. Dans le montage que nous avons réalisé, un cylindre central serré entre deux cylindres latéraux de même diamètre est chauffé électriquement dans son plan médian. Les extrémités des cylindres latéraux sont refroidies par une circulation d'eau. L'utilisation de cylindres de garde disposés en manchon autour du dispositif principal, permet de réaliser un écoulement unidimensionnel de chaleur le long de l'axe $x'x$.

Des thermocouples (nos 1 à 12), logés dans des cavités radiales de petit diamètre, permettent la détermination des répartitions de température suivant $x'x$, dont les extrapolations jusqu'aux coupures A et B donnent la valeur des sauts de température correspondants.

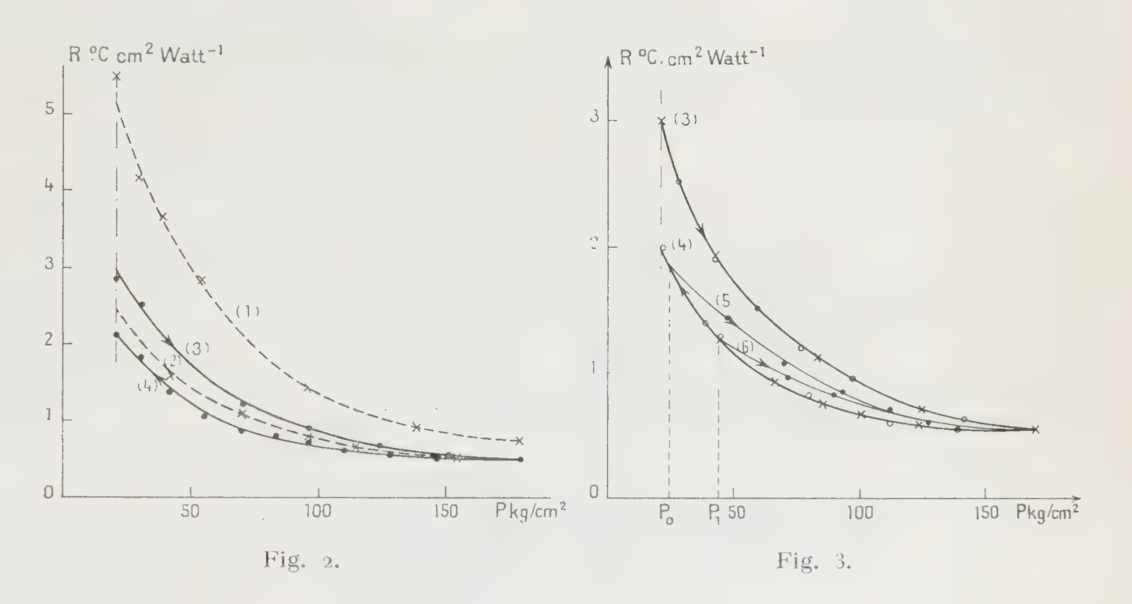


Fig. 2. Fig. 3.

La connaissance des gradients de température dans le cylindre central de part et d'autre du chauffage, permet en outre de déterminer les densités de flux sur les coupures A et B à partir du flux total dissipé, sans avoir à connaître la valeur de la conductivité des matériaux.

3. Dans nos expériences les densités de flux de chaleur traversant la coupure étaient de l'ordre de 0,5 W/cm² et les températures moyennes de l'ordre de 20° C. Les pressions variaient entre 0 et 180 kg/cm². Pour les différents états de surface étudiés, le phénomène a toujours conservé le caractère général que nous décrivons ci-dessous, dans le cas particulier du contact entre un cylindre en acier Thomas et un cylindre de laiton UZ 39 Pb 2.

La face du cylindre en acier avait subi un dressage suivi d'un polissage et ses aspérités ne dépassaient pas 3 μ, tandis que la face en laiton n'avait subi qu'un simple dressage au tour et présentait ainsi des aspérités susceptibles de subir des écrasements dans les opérations ultérieures de mise sous pression (écrasements constatés au microscope à l'issue des essais).

4. Dans la série d'expériences dont les résultats sont représentés sur la

figure 2, les mesures de résistance thermique ont été effectuées pour des pressions croissant par paliers de 20 kg/cm² environ entre 0 et 180 kg/cm², puis décroissant dans des conditions analogues. Les mesures étaient effectuées à la cadence d'une toutes les heures environ.

Les courbes (1) et (2) sont relatives à la première compression et à la première décompression et correspondent à une adaptation des surfaces en présence.

Les courbes (3) et (4) sont relatives à toutes les compressions et décompressions ultérieures.

On constate ainsi que dans ces cycles de compression et de décompression il existe deux valeurs possibles de la résistance de contact pour une pression donnée selon qu'on atteint cette pression à partir de la valeur minimale ou à partir de la valeur maximale.

Lorsqu'on réalise des cycles de compressions et décompressions avec une valeur minimale de pression comprise entre 0 et 180 kg/cm² (p_0 ou p_1 sur la figure 3) la valeur maximale étant toujours 180 kg/cm², on obtient des courbes telles que (5) et (6), comprises entre les courbes (3) et (4).

On constate ainsi que pour un système qui est susceptible de subir des pressions comprises entre deux limites extrêmes (ici 0 et 180 kg/cm²) la résistance de contact peut prendre, selon la façon dont la pression est obtenue, une valeur comprise entre deux limites bien définies.

Dans le cas présent, l'amplitude du domaine correspondant atteint environ 30 % de la valeur minimale.

Nos résultats apportent ainsi des précisions nouvelles sur l'influence de la pression qui n'avait été étudiée jusqu'ici que pour une seule compression ou seul cycle compression-décompression [2] et [3].

(*) Séance du 11 avril 1960.

[1] VERNOTTE, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 224.

[2] A. ASCOLI et E. GERMAGNOLI, *Energia nucleare*, 3, n° 2, 1956, p. 118.

[3] WOLFGANG HELD, *Allgemeine Wärmetechnik Jahrgang* 8, n° 1, 1957.

ÉLECTRONIQUE. — *Application de la méthode des graphes de transfert à l'étude d'alimentations stabilisées.* Note (*) de MM. **Étienne Cassignol** et **Jean Lagasse**, transmise par M. Charles Camichel.

La méthode des graphes de transfert ([1]) constitue un moyen d'investigation intéressant dans le domaine des circuits électriques. Les auteurs l'appliquent à l'étude de deux types d'alimentations stabilisées et font ressortir l'équivalence des régulateurs série et parallèle. Ils justifient ensuite le choix du schéma bloc d'une alimentation stabilisée à large gamme de réglage de la tension de sortie.

Les schémas physiquement exacts des stabilisateurs de tension continue à chaîne fermée des types série et parallèle sont représentés respectivement par les figures 1 *a* et 2 *a*. La simple considération de ces schémas et des relations entre grandeurs permet de déduire les graphes de transfert de ces deux types de régulateurs que nous avons figurés en 1 *b* et 2 *b*. La réduction de ces graphes initiaux s'effectue par la méthode classique d'élimination des nœuds et conduit aux résidus des figures 1 *c* et 2 *c*.

Ceux-ci comportent une source $V_e - RI_s$ dont les variations constituent les perturbations dynamiques auxquelles peut être soumise une alimentation stabilisée, une deuxième source V_r qui représente la tension de référence, un puits V_s, tension de sortie du régulateur et un nœud intermédiaire *e* que nous avons conservé sur les graphes réduits parce qu'il met en évidence le rôle de détecteur d'écart de l'étage d'entrée du préamplificateur.

Ces deux graphes présentent une même topologie et ils deviennent absolument identiques si l'on pose

$$G_v = \frac{R}{r_e + r_0} G_c,$$

G_c étant le gain en courant de l'amplificateur du régulateur série, G_v le gain en tension de l'amplificateur du régulateur parallèle.

Lorsque cette condition est remplie les régulateurs des types série et parallèle sont donc équivalents. Les deux graphes réduits ainsi déterminés conduisent à un même schéma-bloc (*fig.* 3) dont l'étude est peut-être plus familière aux spécialistes des systèmes asservis.

On a alors

$$G = \left(G_v \cdot \frac{R}{r_e + r_0} \frac{r_2}{r_1 + r_2}\right) = \frac{R}{r_e + r_0}\left(G_c \cdot \frac{r_2}{r_1 + r_2}\right);$$

$$H = \frac{r_2}{r_1 + r_2}; \qquad H_1 = -\frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)(r_e + r_0)}; \qquad H_2 = -\left(\frac{R}{Z_0} + \frac{R}{r_1 + r_2}\right).$$

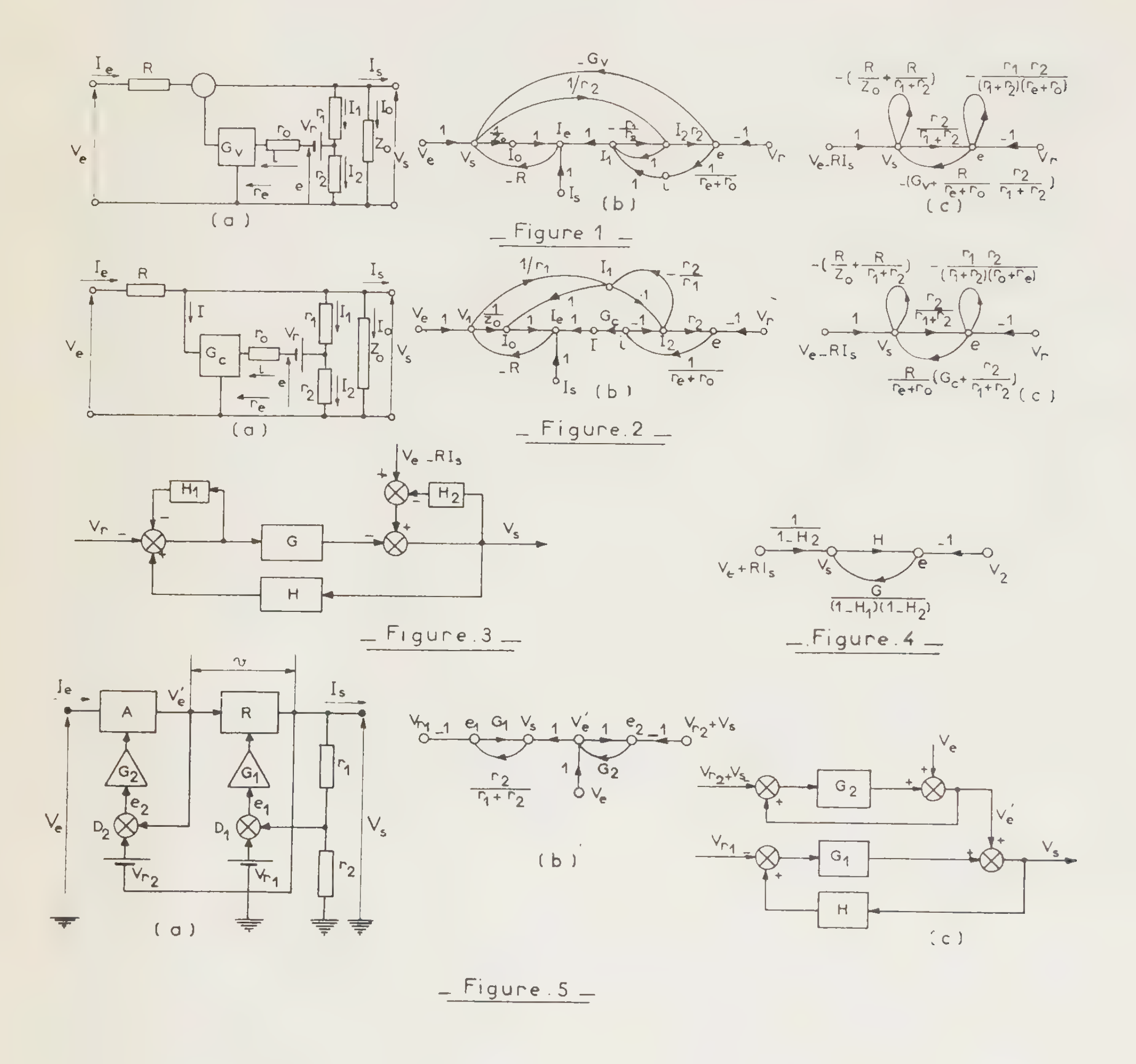
La plupart des schémas-blocs utilisés en pratique pour représenter les alimentations stabilisées ne comportent pas les boucles propres des nœuds *e* et V_s de gains respectifs H_1 et H_2.

La suppression de ces boucles propres sur les résidus des figures 1 *c* et 2 *c* ne présente d'ailleurs aucune difficulté. Il suffit en effet :

— d'une part, de diviser la transmittance G de la chaîne directe par le produit des différences en retour correspondant aux boucles propres H_1 et H_2. Le gain de la chaîne directe devient alors

$$G' = \frac{G}{(1 - H_1)(1 - H_2)};$$

— d'autre part, de réduire les perturbations dues aux variations de la



tension d'entrée V_e et de la charge I_s dans le rapport $1/(1 - H_2)$, correspondant à la différence en retour de la boucle propre de gain H_2.

Le graphe réduit des alimentations stabilisées des types série et parallèle peut alors être représenté comme sur la figure 4 qui conduit à un schéma bloc tout à fait classique comportant uniquement la chaîne directe et la chaîne de réaction.

On en déduit les transmittances caractéristiques des alimentations stabilisées :

— celle T_r qui caractérise le fonctionnement en régulateur, en l'absence de perturbation :

$$T_r = \frac{G}{1 - H_1 - H_2 - GH + H_1 H_2};$$

— le coefficient de régulation amont :

$$A = \frac{1 - H_1}{1 - H_1 - H_2 - GH + H_1 H_2};$$

— le coefficient de régulation aval ou résistance de sortie :

$$R_s = \frac{R(1 - H_1)}{1 - H_1 - H_2 - GH + H_1 H_2}.$$

Nous avons également appliqué la méthode des graphes de transfert à l'étude d'une alimentation stabilisée à large bande de tension de sortie (²) et à la recherche du schéma bloc correspondant. Le montage simplifié d'une telle alimentation est représenté sur la figure 5 *a*. R est le régulateur série dont la tension aux bornes v est maintenue pratiquement invariable par action sur les organes de transformation de la tension alternative du réseau ou sur les organes de redressement de cette même tension, A étant l'élément correspondant. V_{r_1} et V_{r_2} constituent les deux sources de référence des deux chaînes de réaction de ce type d'alimentation.

On est conduit alors très simplement au graphe de transfert de la figure 5 *b* duquel on déduit le schéma bloc 5 *c* d'un tel type d'alimentation.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(¹) S. J. Mason, *Proc. Inst. Radio Engrs*, septembre 1953 et juillet 1956.

(²) G. Giralt et J. Lacasse, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 91.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, 4, boulevard Riquet, Toulouse.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Oscillations et diffusion dans les plasmas faiblement ionisés.* Note (*) de MM. **Jean-François Bonnal**, **Georges Briffod** et **Claude Manus**, transmise par M. Francis Perrin.

La diffusion des particules d'un plasma faiblement ionisé est observée dans une direction perpendiculaire au champ magnétique. Au-dessus d'une certaine valeur de ce champ, des oscillations apparaissent et le régime de fuite des particules est fortement augmenté.

Le but de la présente Note est de signaler un certain nombre de résultats obtenus au cours d'une recherche portant sur les phénomènes d'oscillations dans les plasmas faiblement ionisés et leur répercussion sur le mécanisme de diffusion perpendiculairement au champ magnétique. D. Bohm [1] a été le premier à signaler l'existence d'un tel mécanisme, auquel il a donné le nom de « drain ». Des observations ont été effectuées par B. Lehnert [2], [3] et, très récemment par T. K. Allen et al. [4], sur des décharges à colonne positive. Nous avons orienté nos recherches sur une décharge de type « Pig Reflex » dans laquelle la diffusion est non ambipolaire [5].

Expérimentation. — Il s'agit d'une colonne cylindrique de plasma de longueur 10 cm, de diamètre 3 cm. La pression est réglable de 10^{-3} à 10^{-1} mm Hg. Le champ magnétique parallèle à l'axe du cylindre peut varier de 0 à 1500 gauss. Les premières mesures ont été effectuées avec de l'hydrogène. Les sondes de mesure sont placées dans le plan de symétrie perpendiculaire à l'axe de la décharge afin d'éviter tout effet parasite de dérive longitudinale.

Les vitesses relatives entre particules chargées et les taux d'ionisation η sont tels ($10^{-5} < \eta < 10^{-3}$) que les collisions sont binaires, avec prépondérance des interactions (ion-molécule) et (électron-molécule).

La figure 1 représente la variation de la densité locale des ions en dehors de la colonne de plasma en fonction du champ magnétique pour trois pressions différentes.

A chaque pression correspond une valeur du champ magnétique dit critique tel que :

1° Pour $B < B_{crit}$, la loi de la diffusion perpendiculaire provoquée par chocs binaires est vérifiée aussi bien en ce qui concerne la dépendance vis-à-vis du champ magnétique que de la pression, c'est-à-dire :

$$(1)\qquad D_T = \frac{D_{\parallel}}{1+\omega_c^2\tau^2} \qquad \text{où} \quad D_{\parallel} = \frac{\lambda^+ v^+}{3} \qquad \text{avec} \quad \omega_c = \frac{eB}{m_+} \qquad \text{et} \qquad \tau = \frac{\lambda}{v^+};$$

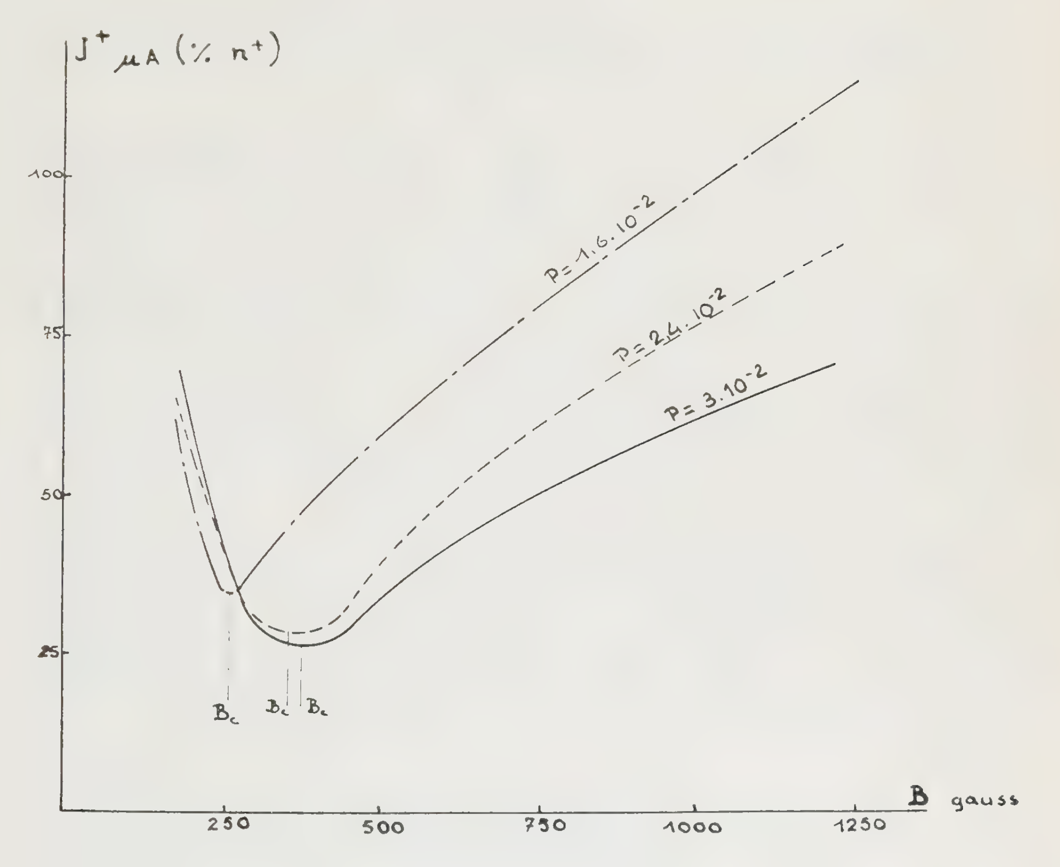
$D_{\parallel}$ représente le coefficient de diffusion longitudinal des ions;
D_T est le coefficient de diffusion des ions transverse au champ magnétique;
λ^+ est le libre parcours moyen de collision entre ion et particule neutre.

On sait que la densité n^+ (*fig.* 1) est une grandeur proportionnelle à D_T.

2° Pour $B > B_{crit}$, la loi (1) cesse d'être vérifiée : le flux de fuite des particules augmente avec le champ B et décroît avec la pression. Il ne s'agit plus alors de diffusion à proprement parler mais de « drain » [1].

De la figure 1 on peut déduire que B critique croît avec la pression.

On constate au moyen de sondes que l'apparition des oscillations pour $B > B_{crit}$ entraîne une augmentation de la température électronique



conjointement à une diminution de la densité dans la décharge. Le passage au champ magnétique critique s'accompagne d'une brusque augmentation du niveau de bruit de la décharge de l'ordre de 30 dB. Ce niveau varie peu avec le champ magnétique pour les valeurs de $B < B$ critique. Les premières analyses spectrales du bruit ont montré que le spectre est très étendu et englobe la fréquence cyclotronique des électrons ainsi que la fréquence plasma.

Pour B = 1200 gauss, f_c (électrons) = 3 400 Mc, f (plasma) = 1300 Mc/s. Le bruit est observé dans une bande comprise entre 100 et 12 000 Mc/s.

Le parallélisme qu'on peut établir entre les observations de B. Lehnert [2], [3] et de T. K. Allen et al. [4] et nos propres mesures tendent à suggérer que le champ magnétique critique et l'effet des oscillations sur le mécanisme de fuite des particules dans les milieux faiblement ionisés semblent posséder un certain caractère de généralité.

Interprétation. — L'apparition d'oscillations pour une valeur déterminée du champ magnétique peut être justifiée soit au moyen :

1° d'une explication dérivée de celle de W. P. Allis [6]. Il s'agirait alors du déblocage des conditions de propagation réalisé pour une certaine valeur du champ magnétique. En effet, W. P. Allis a suggéré que les oscillations dans les décharges étaient produites par les électrons traversant la région du maximum de densité du plasma qui se trouve précisément au voisinage de la cathode. On était en droit de supposer que la propagation de ces oscillations à travers le plasma pourrait être profondément affectée par la valeur du champ magnétique et qu'en particulier il existât une valeur critique du champ au-dessus de laquelle les conditions de propagation fussent fortement augmentées.

Une étude théorique basée sur cet aspect nous a montré que cette hypothèse dans notre cas ne justifie pas les phénomènes observés.

2° Une étude est en cours actuellement pour tenter de situer ce phénomène dans le cadre des théories des micro-instabilités développées par un certain nombre d'auteurs [7], [8], [9].

(*) Séance du 11 avril 1960.

(1) D. Bohm, *The characteristics of electrical discharges in magnetic fields*, 1949, p. 65.

(2) B. Lehnert, *Conférence de Genève*, 1958, p. 146.

(3) F. C. Hoh et B. Lehnert, *Conférence d'Uppsala*, 1959.

(4) T. K. Allen et al., *U. C. R. L.*, 8887, p. 92 et *U. C. R. L.*, 9002, p. 90.

(5) A. Simon, *Conférence de Genève*, 1958, p. 366.

(6) W. P. Allis, *Electronics Wave guides*, 1958, p. 149.

(7) E. S. Weibel, *Letters Phys. Rev.*, 2, 3, 1959, p. 83.

(8) E. G. Harris, *Letters Phys. Rev.*, 2, 2, 1959, p. 34.

(9) D. Pfirsch et L. Biermann, *Z. Naturforchung*, janvier 1960, p. 10 et 14.

(10) R. J. Bickerton, *Proc. Phys. Soc.*, 70, n° 3, 1957, part B, p. 305.

SPECTROSCOPIE. — *Observation de nouvelles raies excitoniques dans le spectre d'absorption du chlorure cuivreux à 4,2° K.* Note (*) de MM. **René Reiss** et **Serge Nikitine**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude du spectre d'absorption de lames de ClCu obtenues par évaporation sous vide a permis d'obtenir à 4,2° K des raies d'absorption nouvelles, dans le proche ultraviolet. Ces raies peuvent se classer en deux séries excitoniques : la série de raies fines et la série de raies diffuses. Les spectres de réflexion correspondants ont également été étudiés, et une explication de l'existence des deux séries est suggérée.

Le spectre d'absorption de lames minces de ClCu a été étudié récemment à 77° K ([1]). Deux raies d'absorption intenses (3 849 et 3 765 Å) avaient été obtenues dans le proche ultraviolet. Ces résultats ont été confirmés par Coelho ([2]) à 88° K, avec toutefois un déplacement spectral des raies d'une vingtaine d'angströms vers les courtes longueurs d'onde.

L'étude du spectre de réflexion avait également permis de mettre en évidence des bandes de rayons restants correspondant à peu près aux raies d'absorption, et suivis, du côté des courtes longueurs d'onde, de minimums quasi nuls de lumière réfléchie appelée « rayons manquants » ([1]).

Nous avons repris l'étude de ces spectres à 4,2° K. Des lames de quelques dixièmes de micron d'épaisseur ont permis d'observer les mêmes raies, qui subsistent seules dans le spectre d'absorption. Elles se situent à 3 870 et 3 785 Å, avec un déplacement d'une vingtaine d'angströms vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux résultats à 77° K. Par réflexion, le spectre de ces lames présente deux maximums de lumière réfléchie dont la longueur d'onde correspond à 1 Å près à celle des raies d'absorption, ainsi que des rayons manquants de plus courte longueur d'onde, et des franges d'interférences.

Des lames d'une épaisseur de l'ordre du micron ont permis d'observer par transmission, outre les deux raies précédemment citées, cinq raies nouvelles de plus faible intensité (3 685, 3 677, 3 657, 3 621 et 3 593 Å). Les deux premières forment un doublet de raies d'inégale intensité, de 3 à 4 Å de large. La troisième, d'une largeur d'environ 14 Å, pourrait être un ensemble de raies non résolues. Les deux dernières, d'une douzaine d'angströms de large, se superposent à un fond continu d'absorption qui débute vers 3 630 Å. La figure 1 représente la courbe densitométrique d'une photographie du spectre.

La forme et l'intensité des diverses raies sont assez différentes et suggèrent l'existence de deux séries de raies : une série de raies fines et une série de raies diffuses. Les raies 3 870 et 3 685 Å appartiennent manifestement à la série fine. Le calcul des probabilités de transitions ([3]) nous conduit à attribuer ces raies à la formation d'un spectre excitonique de première classe conformément à la théorie d'Elliott ([4]). Les raies succes-

sives pourraient alors se classer d'après la relation

$$\nu_n = 27\,560 - \frac{1\,720}{n^2}\ \text{cm}^{-1} \qquad (n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots).$$

La raie $n = 3$ et les raies d'ordre supérieur se situeraient alors au voisinage de la raie observée 3 657 Å. La limite de série calculée (3 828,5 Å)

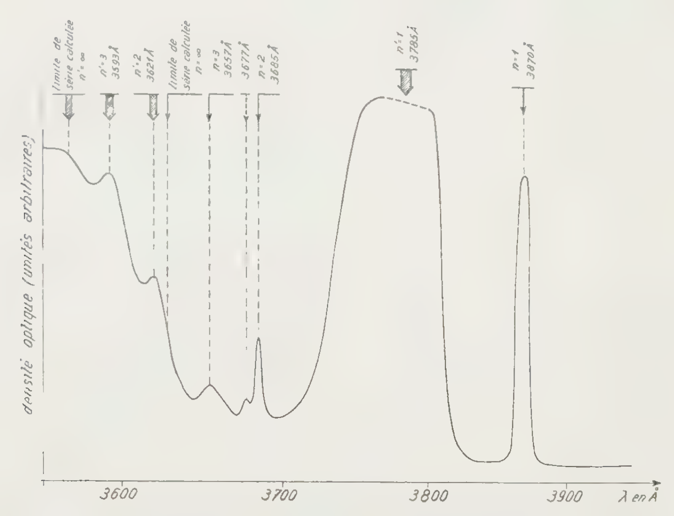


Fig. 1. — Courbe densitométrique du spectre d'absorption d'une lame de ClCu à 4,2° K.

coïncide approximativement avec le début du fond continu d'absorption. La raie 3 677 Å ne se classe pas dans cette série. Elle est peut-être due à la structure fine du niveau $n = 2$ ([5]).

De même le groupe de raies larges (3 785, 3 621 et 3 593 Å) peut être attribué à la formation d'une série excitonique diffuse, également de première classe, d'après la formule

$$\nu_n = 28\,016 - \frac{1\,600}{n^2}\ \text{cm}^{-1} \qquad (n = 1,\ 2,\ 3).$$

Dans ce cas les longueurs d'onde des trois raies calculées d'après cette relation avec $n = 1$, 2 et 3 coïncident à moins de 1 Å près avec les valeurs expérimentales. La limite de série calculée se situe à 3 569 Å et correspond au début d'un palier d'absorption.

Les constantes de Rydberg excitoniques sont voisines pour les deux séries et permettent d'évaluer le rapport de la masse réduite μ de l'exciton à la masse de l'électron. Les constantes diélectriques optique et statique sont probablement du même ordre aux basses températures. Pour $\varepsilon = 5$, on obtient $\mu/m = 0{,}4$. Le rayon excitonique d'après le modèle de Bohr pour $n = 1$ est de l'ordre de 7 Å, de sorte que la première orbitale excitonique n'enveloppe pas tout à fait un ensemble de huit mailles élémentaires, résultat qui est plausible.

La figure 2 représente la courbe densitométrique de la photographie du spectre de réflexion d'une lame de ClCu d'une épaisseur de l'ordre du micron. Des franges d'interférences forment un spectre cannelé dans les régions spectrales de transparence du corps. Deux maximums de réflexion (3 870 et 3 785 Å) correspondent aux raies d'absorption intenses; elles sont suivies de « rayons manquants » (3 863 et 3 762 Å). Ces phénomènes sont à attribuer à la dispersion anormale ([6]).

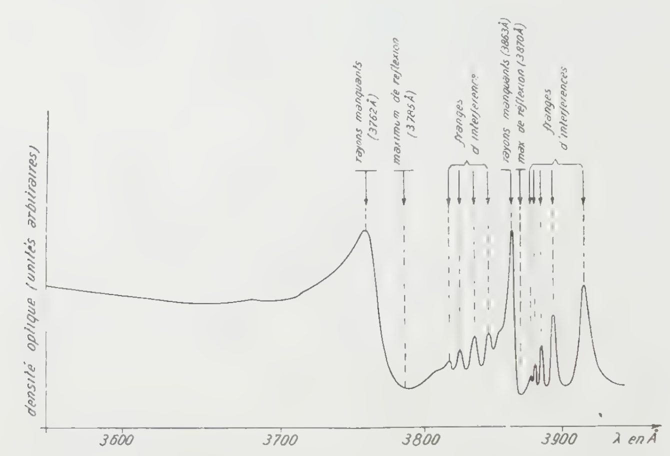


Fig. 2. — Courbe densitométrique du spectre de réflexion d'une lame de ClCu à 4,2° K.

Il y a lieu de noter que la séparation des premières raies des deux séries est 0,072 eV ($\sim 580\ cm^{-1}$). La différence entre les deux limites de série qui est expérimentalement moins bien connue est de l'ordre de 0,057 eV. La séparation des états $P_{3/2}$ et $P_{1/2}$ de l'atome libre de Cl est 0,11 eV. Comme dans un cristal fortement covalent cette différence est notablement plus faible, les valeurs trouvées paraissent être d'un ordre de grandeur en accord avec l'interprétation suivant laquelle l'écartement entre les deux séries excitoniques fine et diffuse pourrait correspondre à l'écartement entre les états $P_{3/2}$ et $P_{1/2}$ du Cl dans ClCu.

Ces résultats apportent une nouvelle confirmation de la structure excitonique des spectres d'absorption des solides au voisinage de l'absorption fondamentale du réseau.

(*) Séance du 20 avril 1960.

([1]) S. Nikitine et R. Reiss, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1003; R. Reiss, *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 129.

([2]) R. Coelho, *Techn. Rep.*, 143, Mass. (U. S. A.), octobre 1959.

([3]) Publication en préparation.

([4]) J. Elliott, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1384; S. Nikitine, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 621.

([5]) J.-B. Grun, S. Nikitine et M. Sieskind, *Congrès Intern. Spectrosc.*, Bologne, septembre 1959 (sous presse).

([6]) R. Reiss, *Rev. Univ. Mines (Belg.)*, 9, 1959, p. 514; S. Nikitine et R. Reiss, *J. Phys. Chem. Sol.* (sous presse).

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Absorption ultraviolette de composés acétyléniques. Hydrocarbures acétyléniques à chaîne droite.* Note de MM. **Bruno Wojtkowiak** et **René Romanet**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'absorption ultraviolette des alcynes se place à des longueurs d'onde inférieures à 2 000 Å, donc dans une région où l'expérimentation est difficile en raison :

— de la faible émission des sources;

— de l'absorption importante par les matériaux utilisés (prisme, fenêtres des cuves de mesure);

— de l'absorption par l'oxygène de l'air;

— de la difficulté de trouver un solvant suffisamment transparent;

— de l'importance de la lumière parasite (lumière diffusée).

Les mesures ont été faites dans la zone 1860-2 250 Å au moyen d'un spectromètre enregistreur Beckman modèle DK-1, utilisé en atmosphère d'azote sec,et équipé d'une source au deutérium neuve. Les cuves utilisées ont été spécialement appariées; fenêtres en Suprasil; épaisseur utile, 1,01 mm. On a employé comme solvant le cyclohexane ou l'heptane spécialement purifiés et filtrés. Toutes les concentrations sont très sensiblement les mêmes : 0,01 mole/l.

Les corrections de lumière parasite ont été faites en appliquant la relation

$$T_r = \frac{T_{obs} - K}{1 - K},$$

T_r, transmittance réelle; T_{obs}, transmittance observée; K, coefficient de lumière parasite.

K a été déterminé par la méthode du filtre (verre Vycor; épaisseur, 3 mm) et par la méthode des écarts apparents à la loi de Beer ([1]), ([2]), ([3]). Cette dernière méthode est d'une application beaucoup plus longue, mais donne les résultats les plus certains. Le tableau I indique les valeurs de K, obtenues en utilisant les deux cuves mentionnées ci-dessus et le cyclohexane comme solvant. Les valeurs de K ont été contrôlées après la série d'enregistrements, la valeur du coefficient de lumière parasite dépendant de l'âge de service de la source.

Tableau I.

λ (Å).	K × 100.	λ (Å).	K × 100.
2 000	0,00	1 880	6,0
1 950	0,30	1 870	8,7
1 900	2,5	1 860	≈ 15
1 890	3,8		

Les composés étudiés sont des hydrocarbures acétyléniques à chaîne

droite, préparés au laboratoire, et soigneusement purifiés [4]; leur pureté, contrôlée par chromatographie en phase vapeur, est de 99,5 %. L'ensemble des résultats obtenus est consigné dans le tableau II; les coefficients molaires d'extinction sont donnés en $mole^{-1}.litre.cm^{-1}$. Les valeurs corrigées de λ_{max} et de ε ont été obtenues sur la courbe de transmittance corrigée; celle-ci a été tracée point par point à partir de la courbe expérimentale en utilisant pour chaque longueur d'onde la formule de correction ci-dessus.

Tableau II.

Alcyne.	Valeurs expérimentales. λ_{max} (Å).	Valeurs expérimentales. ε.	Valeurs corrigées. λ_{max} (Å). environ	Valeurs corrigées. ε. de l'ordre de
Pentyne-1	1895	320	1865	450
Hexyne-1	1895	325		
Heptyne-1	1895	320		
Octyne-1	1895	320		
Nonyne-1	1895	325		
Pentyne-2	1915	790	1905	850
Hexyne-2	1915	800		
Heptyne-2	1915	795		
Octyne-2	1915	800		
Nonyne-2	1915	790		
Hexyne-3	1920	970	1910	1000
Heptyne-3	1920	960		
Octyne-3	1920	965		
Nonyne-3	1920	970		
Décyne-3	1920	960		
Octyne-4	1915	910	1905	940
Nonyne-4	1915	890		
Décyne-4	1915	900		
Undécyne-4	1915	890		
Décyne-5	1915	900	1905	940
Dodécyne-6	1915	890		

Le spectromètre étant utilisé à la limite de ses possibilités, les valeurs absolues des λ_{max} et des ε restent incertaines, mais les résultats relatifs conservent leur signification. On notera que les caractéristiques d'absorption du chromophore C≡C sont constantes dans les alcynes-1 considérés à la précision des déterminations expérimentales. Le coefficient molaire d'extinction est relativement faible, beaucoup plus faible que pour le chromophore C=C dans les alcènes-1 correspondants; de plus la valeur de λ_{max} reste plus petite. Ces résultats doivent être rattachés au fait que dans une triple liaison C≡C les électrons π sont moins délocalisés que dans une double liaison C=C.

La substitution de l'hydrogène acétylénique par un radical alcoyle R produit un effet batho-hyperchrome dû aux deux facteurs : effet d'hyperconjugaison et effet inductif du substituant R.

Pour $R=CH_3$: λ_{max} augmente de 40 Å environ, ε passe de 450 à 850 (facteur 2 environ).

Pour $R=C_2H_5$, on a un effet supplémentaire : λ_{max} augmente de 5 Å environ, ε passe de 850 à 1000.

Ainsi la substitution alcoyle sur l'hydrogène acétylénique vrai semble avoir un effet bathochrome moins marqué que la même substitution sur l'un des hydrogènes-1 des alcènes-1 correspondants (5), (6).

Quatre spectres de contrôle ont été faits au Laboratoire du Professeur T. Reischstein (Université de Bâle).

(1) BRATTAIN, RASSMUSSEN et CRAVATH, *J. Appl. Phys.*, 14, 1943, p. 418.
(2) FRY, NUSBAUM et RANDALL, *J. Appl. Phys.*, 17, 1946, p. 158.
(3) A. OPLER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 40, 1950, p. 401.
(4) B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET (sous presse).
(5) E. P. CARR et H. STÜCKLEN, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 760.
(6) J. R. PLATT et H. B. KLEVENS, *Rev. Mod. Phys.*, 16, 1944, p. 182; J. T. GARY et L. W. PICKETT, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1266; L. C. JONES et L. W. TAYLOR, *Anal. Chem.*, 27, 1955, p. 228.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Caen.)

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Influence de la température sur les deux séries de bandes du spectre de la fluorescence verte à basse température du sulfure de cadmium pur.* Note (*) de Mme **Marguerite Bancie-Grillot**, MM. **Evgueni F. Gross**, **Edmond Grillot** et **Boris S. Razbirine**, transmise par M. Jean Lecomte.

A température inférieure à 20° K, CdS pur présente une fluorescence verte ([1]) dont le spectre comporte deux séries de bandes, distantes de 300 cm⁻¹, apparaissant soit séparément, soit simultanément, selon le mode de préparation des cristaux ([3]). Par élévation de température des cristaux où les deux séries coexistent, l'une diminue d'intensité puis s'éteint tandis que l'intensité de l'autre augmente et devient prépondérante.

Le sulfure de cadmium très pur, non luminescent à la température ordinaire, manifeste une fluorescence verte souvent assez intense lorsqu'on le refroidit à la température de l'air liquide. En 1940, F. A. Kroeger a montré ([1]) que son spectre présente alors une structure exceptionnelle constituée d'une série de bandes dont les maximums sont équidistants d'environ 300 cm^{-1}. Le problème, de grande importance théorique concernant la localisabilité de cette émission dans le réseau cristallin a été longtemps discuté ([2]). Deux d'entre nous ont mis en évidence ([3]) une forte variation de divers caractères de cette fluorescence verte, selon le mode d'obtention de chaque cristal de sulfure de cadmium pur, ce qui implique la localisation du processus d'émission sur des défauts spécifiques du réseau.

Sur l'échantillon de sulfure de cadmium, avec lequel ils reprirent l'étude de cette fluorescence, L. R. Furlong et C. F. Ravillious ont montré que le spectre d'émission du cristal porté à 4° K est plus complexe : entre les bandes intenses de la série observée à 77° K apparaissaient de nouvelles bandes d'assez faible intensité. Selon eux, l'ensemble du spectre était représentable par deux séries vibrationnelles. Ceux d'entre nous cités ci-dessus ([3]) ont pu préciser par l'étude de la fluorescence à 20° K d'échantillons de sulfure de cadmium préparés par sept méthodes différentes que deux séries de bandes, de maximums situés respectivement (à 10 cm^{-1} près), pour la première à

$$\nu_1 = 19\,450 - 300\,n\,.\mathrm{cm}^{-1},$$

et la seconde à

$$\nu_2 = 19\,310 - 300\,p\,.\mathrm{cm}^{-1},$$

peuvent être observées, soit séparément, soit simultanément (n et p étant des nombres entiers petits).

En étudiant la luminescence de divers cristaux de sulfure de cadmium pur à différentes températures, nous avons remarqué une forte influence spécifique de la température sur les intensités relatives des maximums de ces deux séries. Ceci nous a amenés à entreprendre des recherches quali-

tatives de ce phénomène dans l'intervalle de températures compris entre 4 et 77° K. Nous avons ainsi observé les faits suivants :

Dans les cristaux qui présentent seulement à 4° K la deuxième série de bandes, l'intensité des maximums dépend de la température de l'échantillon : par échauffement elles s'affaiblissent en conservant leur position première dans le spectre. On voit alors en même temps apparaître les maximums faibles de la première série, dont l'intensité continue à s'accroître avec la température. Pour une certaine valeur de celle-ci, les deux séries deviennent d'intensités comparables. Enfin, à une température voisine

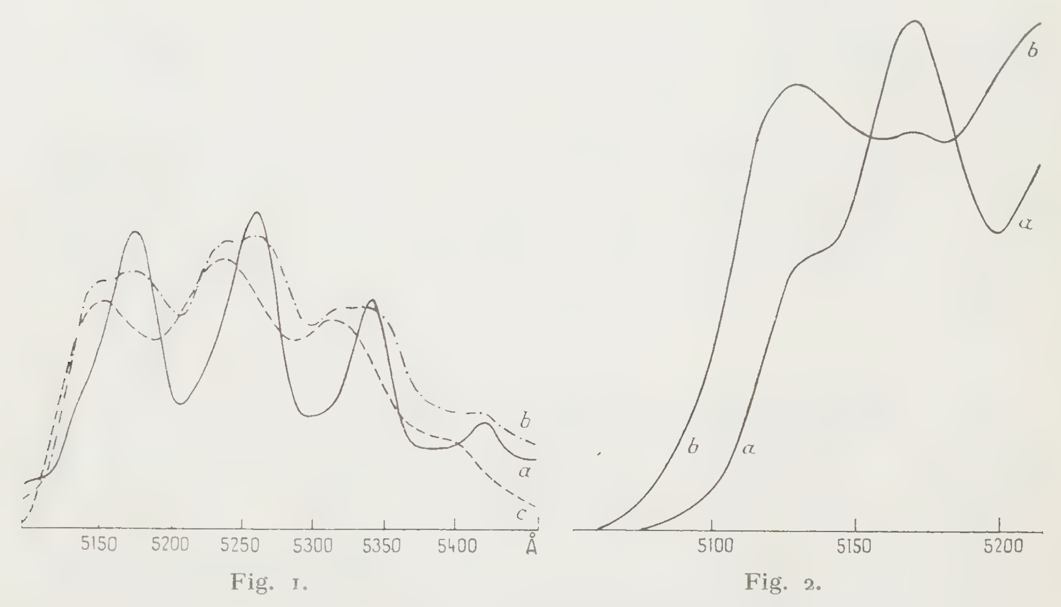


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Microphotogramme du spectre de fluorescence verte du même cristal de CdS pur : *a.* à 4° K; *b.* à $4 < T < 77°$ K; *c.* à 77° K.

Fig. 2. — Microphotogramme du début du spectre de fluorescence verte d'un cristal de CdS pur à 4,2° K :
Courbe *a* : en l'absence de champ électrique.
Courbe *b* : sous l'influence d'un champ électrique E = 1 kV/cm.
(Les deux spectres enregistrés sur la même plaque photographique, celui de la courbe *a* avec une exposition cinq fois plus petite.)

de celle de l'azote liquide, les maximums de la seconde série de bandes disparaissent complètement, tandis que l'intensité des bandes de la première série devient équivalente à celle observée à 4° K pour la deuxième série. Au cours de ce réchauffement du cristal de 4 à 77° K, la structure devient notablement moins résolue.

Pour les cristaux dont le spectre de luminescence verte à 4° K comporte seulement les maximums de la série ν_1, l'élévation de leur température de 4 à 77° K ne fait pas apparaître ceux de la série ν_2. Les bandes de la série ν_1 subsistent sans notable déplacement ni variation de leur intensité; mais elles sont notablement élargies.

Dans les cristaux dont le spectre de fluorescence à 4° K comporte simul-

tanément les deux séries, on observe par réchauffement un regroupement de leur intensité, les bandes de la deuxième série s'affaiblissant progressivement. A 77° K, il ne reste plus que ceux de la première série, plus intenses quoique moins bien résolus. Ce phénomène est représenté schématiquement par les courbes de la figure 1, déduites de microphotogrammes de clichés photographiques obtenus dans des conditions strictement identiques.

De semblables variations d'intensités entre les bandes des deux séries ont été également observées par nous, lorsqu'on applique un champ électrique au cristal immergé dans l'hélium liquide. L'accroissement de la tension appliquée, jusqu'à une valeur d'environ 1 kV/cm, a amené l'intensification des maximums de la première série et un fort affaiblissement de ceux de la seconde, comme le montre la figure 2. Ce phénomène a été signalé par l'un de nous à la Conférence sur les transferts d'énergie à Paris (4). Nous poursuivons nos recherches pour tenter de préciser s'il s'agit bien d'une action spécifique du champ électrique et non d'un réchauffement par effet Joule, en dépit de l'immersion du cristal dans l'hélium liquide.

(*) Séance du 4 avril 1960.

(1) F. A. Kroeger, *Physica*, 7, 1940, p. 1.

(2) *Voir* notamment : C. C. Klick, *J. Opt. Soc. Amer.*, 41, 1951, p. 816 et *Phys. Rev.*, 96, 1953, p. 274; C. Wendel, *Fortschr. Phys.*, 1, 1953, p. 45; F. A. Kroeger et H. J. G. Meyer, *Physica*, 20, 1954, p. 1149; L. R. Furlong, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1086; L. R. Furlong et C. F. Ravillious, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 954.

(3) E. Grillot, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 624 et 795; E. Grillot et M. Bancie-Grillot, *Festkörperphysik und Physik der Leuchtstoff*, Akademie Verlag, Berlin, 1958, p. 226-243 et *Izvest. Akad. Naouk* (ser. phys.), 22, 1958, p. 1357.

(4) E. Grillot, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 642.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
et Institut physico-technique, Académie des Sciences, Leningrad.)

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Diffusion des neutrons et effet Stark cristallin dans les oxydes de terre rare.* Note (*) de MM. **Daniel Cribier** et **Bernard Jacrot**, transmise par M. Francis Perrin.

On mesure à l'aide de la diffusion inélastique des neutrons la décomposition du niveau fondamental des ions magnétiques de terre rare, par le champ cristallin. On trouve des transitions de 365 et 76 cm^{-1} dans Ho_2O_3 et de 420, 81 et 40,5 cm^{-1} dans Er_2O_3.

L'état fondamental d'un ion magnétique de terre rare est un multiplet défini par le nombre quantique J; cet état est $(2J+1)$ fois dégénéré et il est séparé du niveau suivant (J différent d'une unité) par un intervalle de plusieurs milliers de cm^{-1}.

Le champ cristallin lève au moins partiellement la dégénérescence. La séparation des niveaux par le champ cristallin est de quelques cm^{-1} à quelques centaines de cm^{-1}. Elle a été mesurée par des méthodes optiques dans certaines substances (1). Elle est également mesurable par la technique de diffusion inélastique des neutrons lents.

La théorie de la diffusion des neutrons par des ions magnétiques a été étendue au cas des terres rares par G. Trammel (2), mais sans tenir compte de la décomposition des multiplets par le champ cristallin. D. Saint-James et S. Odiot (3) ont calculé les sections efficaces de diffusion magnétiques pour les diverses transitions entre niveaux du multiplet décomposé, dans le cas où l'ion de terre rare est placé dans un champ de symétrie cubique.

Du point de vue expérimental, nous avons, pour une première étude, choisi les oxydes d'holmium et d'erbium. Dans cette structure toutefois, l'environnement d'un ion de terre rare par les ions d'oxygène n'a pas la symétrie cubique.

Des neutrons d'une longueur d'onde moyenne de 4,35 Å frappent l'échantillon placé dans un four. Les neutrons diffusés à un angle θ sont détectés après un parcours de 360 cm. L'épaisseur de l'échantillon est de 1 g/cm^2 pour Ho_2O_3 et de 0,5 g/cm^2 pour Er_2O_3.

La figure 1 montre le spectre des neutrons diffusés par l'oxyde d'holmium à 27° C. Il y a une raie « quasi élastique » élargie par rapport au spectre incident; elle résulte de la superposition de la diffusion nucléaire incohérente (4 barns environ), de la diffusion magnétique élastique et de la diffusion magnétique inélastique liée à des transitions entre des niveaux rapprochés du multiplet (quelques cm^{-1}); on peut affirmer que l'élargissement de la raie établit l'existence de niveaux rapprochés. En plus de la raie élastique apparaissent un certain nombre de pics inélastiques indexés (1) et (2) sur la figure 1.

La diffusion par l'oxyde d'erbium (*fig.* 2) donne un spectre de même forme générale, mais avec des pics inélastiques (1), (2), (3) ne corres-

pondant pas aux mêmes changements d'énergie que dans le spectre donné par l'oxyde d'holmium.

Cette diffusion inélastique est d'origine magnétique. En effet, 1° ces deux oxydes ayant des structures identiques, des propriétés nucléaires voisines, on attend une diffusion, par les phonons, semblable; 2° la section

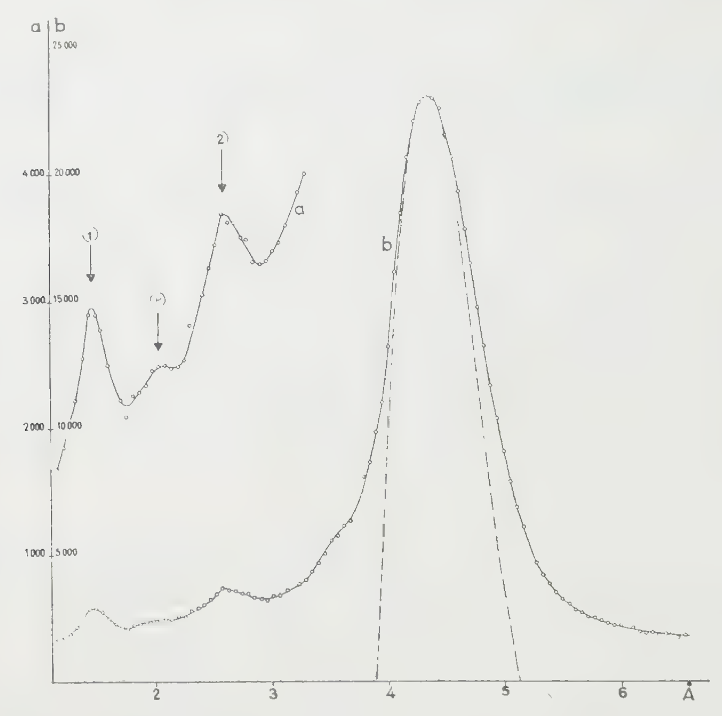


Fig. 1. — Spectre des neutrons diffusés par Ho_2O_3. La courbe en trait discontinu représente le spectre incident. La courbe (*a*) est la représentation à plus grande échelle d'une partie du spectre total (*b*).

efficace de diffusion inélastique magnétique est beaucoup plus grande que la section efficace de diffusion par les phonons. Ceci est confirmé par un spectre (non représenté) obtenu avec l'oxyde de thallium, substance non magnétique de même structure que Ho_2O_3 et Er_2O_3.

Toutefois, nous hésitons à attribuer une origine magnétique à la bosse (P) dans le spectre figure 1.

Nous avons donc mesuré les énergies de transitions suivantes :

Figure 1, Ho_2O_3 : (1) 365 cm^{-1}, (2) 76 cm^{-1};

Figure 2, Er_2O_3 : (1) 420 cm^{-1}, (2) 81 cm^{-1}; (3) 40,5 cm^{-1}.

Il existe sans doute d'autres transitions que nous n'observons pas, soit que la section efficace de diffusion de la transition soit trop faible, soit que les niveaux initial et final trop élargis se recouvrent, soit que le pouvoir séparateur de l'appareil soit insuffisant.

Des spectres (non représentés) ont été également mesurés à une température de 370° C. Les effets de la température sont multiples :

1° Le peuplement des niveaux élevés. La raie de 365 cm^{-1} de Ho_2O_3

et celle de 420 cm^{-1} de Er_2O_3 croissent comme le prévoit le facteur de Boltzmann. La raie quasi élastique est élargie ce qui peut être dû aux transitions de faible énergie entre niveaux élevés qui se peuplent.

2° La dilatation du réseau. Elle diminue l'intensité du champ cristallin; il en résulte une diminution de l'ordre de 3 % de l'énergie des transitions; cet effet est surtout visible sur la raie 365 cm^{-1} de Ho_2O_3.

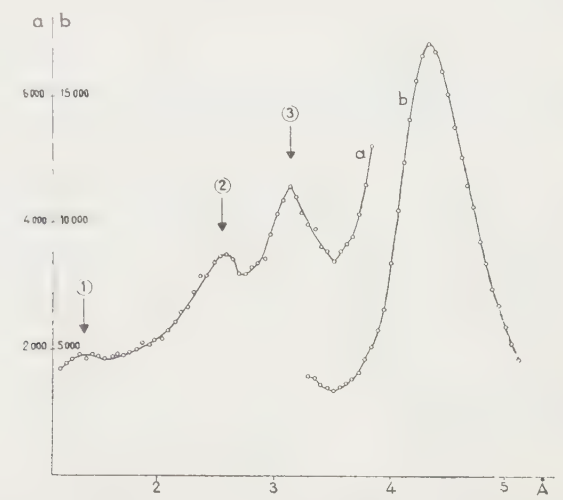


Fig. 2. — Spectre diffusé par Er_2O_3. On utilise deux échelles différentes pour les régions élastiques et inélastiques du spectre.

3° L'élargissement des niveaux de l'ion. Malheureusement, aucune mesure de largeur de niveau n'est actuellement possible. Toutefois, une partie de l'élargissement de la raie quasi élastique pourrait être attribuée à ce processus.

La comparaison avec les résultats des mesures optiques est difficile, les substances utilisées étant très différentes.

Un travail théorique d'interprétation est en cours.

(*) Séance du 11 avril 1960.
(1) F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 316.
(2) G. Trammel, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1386.
(3) Sous presse.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des niveaux de 4,46 et 5,03 MeV du ^{11}B par la réaction ^{10}B (d, p) ^{11}B à $E_d = 4,6$ MeV.* Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky, Michel Croissiaux, Pierre Fintz, Jacques Samuel, Gabriel Bassompierre, Raymond Armbruster** et **Pierre Chevallier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les mesures de distributions et corrélations angulaires dans la réaction ^{10}B(*d*, *p*)^{11}B avaient montré que la contribution du « stripping » est assez faible à $E_d = 1,25$ MeV ([1]). Nous avons repris la même étude à $E_d = 4,6$ MeV.

A. *Distributions angulaires.* — Les courbes obtenues pour le groupe de protons relatifs au niveau de 4,46 MeV du ^{11}B sont en accord avec l'attribution de $l_n = 1$ pour le moment orbital du neutron capturé; cela confirme les résultats obtenus par d'autres auteurs à diverses énergies ([2]), ([3]), ([4]), ([5]).

Pour le niveau de 5,03 MeV, la courbe expérimentale présente un maximum à 18°; celui-ci ne correspond pas exactement au maximum de la courbe de Butler pour $l_n = 1$ avec la valeur choisie pour le rayon d'interaction $r_0 = 5.10^{-13}$ cm. Cependant, un autre choix de r_0 pourrait améliorer légèrement l'accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique. Il est donc vraisemblable que le neutron est capturé avec $l_n = 1$.

La grande intensité vers l'arrière, qu'on peut attribuer à du « heavy particle stripping » ([6]), indique que la contribution de « stripping » normal n'est pas prédominante à cette énergie de bombardement.

B. *Corrélations angulaires.* — Comme dans le travail antérieur ([1]), nous avons mesuré les corrélations $p - \gamma$ au pic de la distribution angulaire : *a.* dans le plan $d - p$; *b.* dans un plan perpendiculaire à la direction de recul du noyau final.

Les corrélations autour de la direction de recul sont isotropes à ± 3 % près. Les approximations de Butler sont donc justifiées, tout au moins pour cet angle de détection des protons. La contribution de « stripping » normal (Butler) n'étant pas prédominante pour le niveau de 5,03 MeV, nous n'avons mesuré la corrélation dans le plan $d - p$ pour ce niveau qu'à titre indicatif. Il ne semble pas qu'une grande anisotropie soit présente (*fig.* 2).

Une méthode des moindres carrés ([7]) conduit au résultat suivant pour le niveau de 4,46 MeV :

$$W(\theta) = 1 + (0,08 \pm 0,02)\, P_2(\cos\theta).$$

Nous remarquons que l'anisotropie est différente pour le niveau de 4,46 MeV à $E_d = 4,6$ MeV et à $E_d = 1,25$ MeV ([1]). Cela peut être dû ([3]) à une atténuation de la corrélation quand l'énergie de bombardement diminue.

Si l'on admet que l'ordre de multipolarité du rayonnement γ de désexci-

tation du niveau de 4,46 MeV est unique, aucune valeur pour le moment angulaire de ce niveau ne permet d'interpréter les résultats. Nous sommes donc conduits à envisager le cas d'un mélange M_1/E_2 d'amplitude δ.

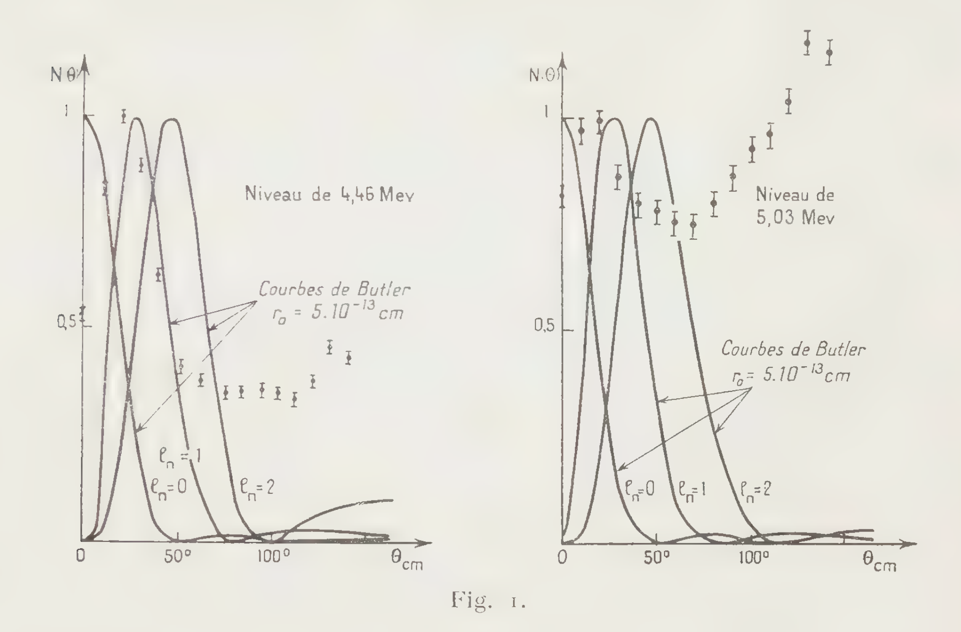


Fig. 1.

Si le moment angulaire du niveau de 4,46 MeV est $J = (3/2)^-$ les valeurs qui conviennent pour δ sont

$$-0,065 < \delta < +0,065 \qquad \text{et} \qquad 3,05 < \delta < 5,2.$$

Si l'on suppose que $J = (5/2)^-$, toutes les valeurs de δ conviennent sauf

$$0,155 < \delta < 0,30 \qquad \text{et} \qquad \delta < -7,2.$$

La comparaison de ces valeurs avec celles qu'on peut tirer des corrélations $\gamma - \gamma$ [8] conduit aux déterminations suivantes :

$$\text{si } j = \left(\frac{3}{2}\right)^- : \quad -0,065 < \delta < -0,065;$$

$$\text{si } j \quad \left(\frac{5}{2}\right) : \quad 0,13 < \delta < 0,15.$$

Ces résultats sont à comparer avec celui de Ferguson et coll. [9].

$$\delta = 0,14 \pm 0,01 \qquad \text{pour} \quad j = \left(\frac{5}{2}\right)^-,$$

[ces auteurs ne considèrent pas le cas $(3/2)^-$] et avec les valeurs théoriques de Kurath [10] :

$$|\delta| = 0,20 \qquad \text{pour} \quad j = \left(\frac{5}{2}\right)^-,$$

$$|\delta| = 0,03 \qquad \text{pour} \quad j = \left(\frac{3}{2}\right)^-.$$

Enfin un travail récent de Jones et coll. ([11]) sur la réaction $^7Li(\alpha, \gamma)\,^{11}B$ exclut $j = (3/2)^-$ et confirme que la valeur $j = (5/2)^-$ est satisfaisante avec une faible addition de E_2 à M_1 ($\sim 5\,\%$ en intensité).

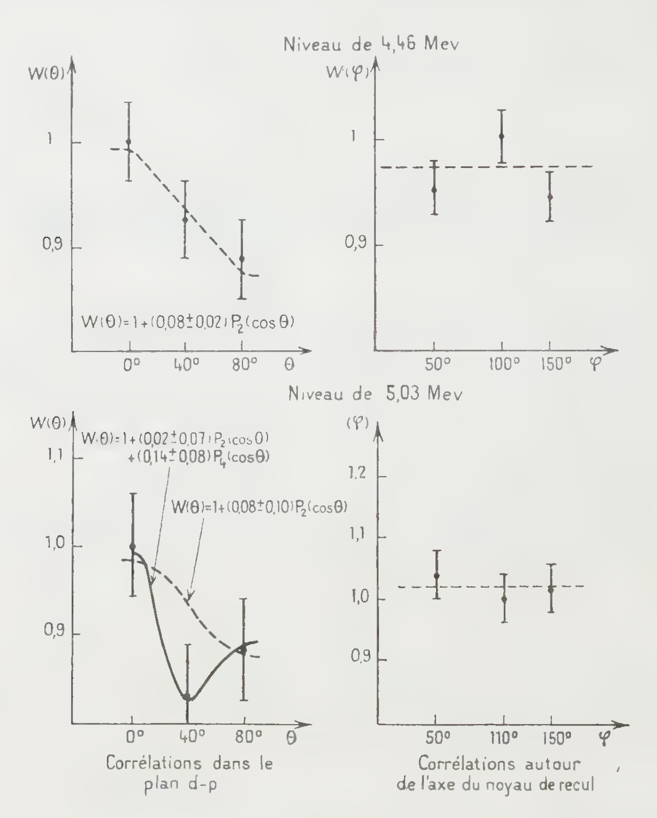


Fig. 2.

Le Centre d'Études nucléaires de Saclay a mis à notre disposition l'accélérateur Van de Graaff de 5 MeV ainsi que la cible de ^{10}B sur support d'or.

(*) Séance du 4 avril 1960.

([1]) S. Gorodetzky, M. Croissiaux, A. Gallmann, P. Fintz, J. Samuel et G. Frick, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 550.
([2]) J. B. Marion et G. Weber, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1408.
([3]) S. A. Cox et R. M. Williamson, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1799.
([4]) N. T. S. Evans et W. C. Parkinson, *Proc. Phys. Soc.*, 67 A, 1954, p. 684.
([5]) J. H. Holt et T. N. Marsham, *Proc. Phys. Soc. London*, 66 A, 1953, p. 1032.
([6]) G. E. Owen et L. Madansky, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1766.
([7]) M. E. Rose, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 610.
([8]) M. Croissiaux, *Thèse*, Strasbourg, juin 1959.
([9]) A. J. Ferguson, H. E. Gove, J. A. Kuehner, A. E. Litherland, E. Almqvist et D. A. Bromley, *Phys. Rev. Letters*, 1, 1958, p. 414; Y. K. Rasmussen, F. R. Metzger et C. P. Swann, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 154.
([10]) D. Kurath, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 975.
([11]) G. A. Jones, C. M. P. Johnson et D. H. Wilkinson, *Phil. Mag.*, 4, n° 43, 1959, p. 796.

RADIOACTIVITÉ. — *Le spectre d'électrons de conversion (faibles énergies) et les spectres Auger* (L, M, N) *émis au cours de la transmutation* β *du protactinium* 233. Note de Mlle **Georgette Albouy** et M. **Manuel Valadarès**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons prolongé l'étude du spectre d'électrons émis au cours de la transmutation $^{233}Pa \rightarrow {}^{233}U$ jusqu'à l'énergie de ~ 0,2 keV.

Nous avons publié récemment [1] les résultats concernant l'analyse du spectre d'électrons de conversion, dans la région de 19 à 414 keV, émis par l'uranium 233 resté excité à la suite de la désintégration β^- du protactinium 233. Disposant de quelques excellentes sources de protactinium 233, pratiquement sans matière, nous avons essayé de prolonger l'étude du spectre vers le domaine des faibles énergies; Mme Pluchet (Institut du Radium, à Arcueil) a bien voulu nous préparer ces sources.

Pour pouvoir détecter par plaque photographique les électrons de faible énergie, nous avons employé la méthode de pré-accélération [2].

Le tableau contient le résultat de nos mesures comparées à celles des auteurs qui ont étudié ce spectre auparavant [3].

La bande étroite et très intense de ~ 0,2 à 0,3 keV peut correspondre à des électrons émis par effet Coster-Kronig, par effet Auger du niveau o ou, encore, être dus à des effets secondaires produits sur le support de la source par le bombardement électronique. La bande de ~ 0,5 à 3 keV et les raies faibles de 3,6 et 4,0 keV constituent probablement les spectres Auger des niveaux M et N.

L'analyse du spectre de raies permet de classer des rayonnements γ de 28,43 keV (11 raies de conversion), de 40,23 keV (9 raies de conversion) et de 57,9 keV (2 raies de conversion). En ce qui concerne le spectre Auger L, nous nous sommes bornés à classer les six raies les plus intenses par analogie avec le spectre correspondant au numéro atomique 83 [4] qui est très bien étudié.

Les intensités relatives des raies de conversion dans la couche M du rayonnement γ de 28 keV nous avaient conduits à le classer comme un mélange $M_1 + E_2$; l'observation, au cours de ce travail, de la conversion dans les couches L et N confirme cette hypothèse. Les trois raies de conversion en L ont des intensités du même ordre de grandeur, L_{II} étant toutefois la plus faible; pour les niveaux M et N, ce sont les raies correspondant au niveau I qui sont les plus intenses; celles correspondant aux niveaux II et III ont des intensités du même ordre de grandeur, bien que pour ces niveaux encore, M_{II} et N_{II} soient respectivement plus faibles que M_{III} et N_{III}. D'après ces intensités relatives, on peut dire que le degré

Spectres d'électrons Auger et de conversion $^{233}\mathrm{Pa} \xrightarrow{\beta} {}^{233}\mathrm{U}$.

Brodie E (keV).	Ong Hok E (keV).	Nos résultats E (keV).	Nos résultats Int.	Niveau.	Énergie γ (keV).	Keller et Cork E (keV).	Brodie E (keV).	Ong Hok E (keV).	Nos résultats E (keV).	Nos résultats Int.	Niveau.	Énergie γ (keV).
	–	0,2 à 0,3	tF	–	–	–	–	–	15,49	tf	–	–
–	–	0,5 à 3	m	–	–	–	–	–	15,8	ttf	–	–
–	–	3,6	ttf	–	–	–	16-17	17,2	16,35	tf	–	–
	–	4,0	tf	–	–	–	–	–	17,2	ttf	–	–
7,0	–	6,68	tF	L_I	28,43	–	19,0	–	18,47	f	L_I	40,22
7,9	–	7,51	F	L_{II}	28,45	19,6	19,7	18,5	(19,29)	m	L_{II}	40,23
–	–	8,28	f	–	–	–	–	–	22,88	m	M_I	28,43
–	–	8,86	m	$L_{III} M_{III} M_{IV}$	–	23,5	23,4	22,5	(23,03)	m	L_{III}	40,19
(9,2)	–	9,08	m	$L_{III} M_{III} M_V$	–	–	–	–	23,23	f	M_{II}	28,41
(9,8)	–	9,66	F	$L_{III} M_{IV} M_V$	–	24,6	23,8	23,5	24,12	f	M_{III}	28,42
–	–	9,85	m	$L_{III} M_V M_V$	–	27,5	27,9	25,9	27,00	m	N_I	28,44
		10,26	tf	–	–	–	–	–	27,16	f	N_{II}	28,43
	–	10,71	tf	–	–	–	–	–	27,38	f	N_{III}	28,42
11,6	10,0	11,27	tF	L_{III}	28,43	28,5	–	–	28,11	f	O_I	28,44
–	–	11,60	tf	–	–	–	–	–	28,37	tf	P_I	28,44
–	–	11,92	m	–	–	–	–	32,5	34,70	f	M_I	40,25
–	–	12,25	tf	–	–	35,2	35,0	34,3	(35,04)	m	M_{II}	40,22
–	–	12,41	f	–	–	36,3	36,5	35,3	(35,90)	m	M_{III}	40,20
12,9	12,2	12,64	m	$L_{II} M_{III} M_{IV}$	–	37,1	–	36,7	$37{,}0_0$	ttf	L_{II}	$57{,}9_4$
–	–	12,75	tf	–	–	39,1	–	38,8	38,99	f	N_{II}	49,26
–	–	12,9	ttf	–	–	–	–	–	39,23	f	N_{III}	40,27
–	–	13,2	ttf	–	–	–	–	40,9	40,03	tf	$O_{II,III}$	40,26
–	13,2	13,43	m	$L_{II} M_{IV} M_V$	–	–	–	–	40,80	ttf	L_{III}	$57{,}9_6$
14,8	14,5	14,23	f	–	–	53,8	54,0	53,0	(53,48)	F	L_I	75,23
–	–	15,1	ttf	–	–	–	–	–	–	–	–	–

1° Les raies très faibles de 15,8 et 17,2 keV sont des raies larges, probablement des doublets dont les composantes ont la même intensité.

2° Les valeurs entre ( ) des énergies sont celles que nous avons déterminées dans notre travail précédent et qui nous ont servi maintenant d'étalons.

de mélange, en photons, des deux rayonnements est de l'ordre de 96 % M_1 + 4 % E_2.

Lors de nos expériences précédentes, nous n'avons pas pu observer la raie de conversion en L_I du rayonnement γ de 40 keV; ceci devait être dû à un défaut instrumental du spectrographe qui, entre temps, a dû être démonté. Au cours de ces expériences nous avons pu étudier le rapport des intensités des raies du doublet $L_I : L_{II}$ par une méthode décrite antérieurement [5]; nous avons déterminé la valeur $L_I : L_{II} = 13 : 100$; ce qui correspond, d'après les tables de coefficients de conversion [6], à un mélange, en photons, de l'ordre de 40 % M_1 + 60 % E_2. Cette valeur est à comparer à celle de 20 % M_1 + 80 % E_2, qu'on déduit des expériences d'excitation coulombienne de Newton [7]. Depuis notre précé-

dente publication [1] nous avons eu connaissance du travail de Bisgard et al. [8]. Nos résultats sont en accord, dans l'ensemble, pour les rayonnements de faible énergie mais en ce qui concerne les rayonnements d'énergie supérieure à 200 keV l'accord n'est pas aussi complet.

En admettant le schéma de niveaux proposé par Newton [7], nous avons calculé dans tous les cas possibles le rapport de probabilité de transition réduite pour l'émission d'un rayonnement donné d'un état initial i à deux états finaux différents f_1 et f_2 d'une même bande de rotation [9]. Nous avons obtenu

$$\frac{B(M_1)\,\frac{5}{2}\rightarrow\frac{7}{2}}{B(M_1)\,\frac{5}{2}\rightarrow\frac{5}{2}}=\frac{I_\gamma 299}{I_\gamma 339}=\frac{5}{2},\qquad \frac{B(M_1)\,\frac{3}{2}\rightarrow\frac{5}{2}}{B(M_1)\,\frac{3}{2}\rightarrow\frac{3}{2}}=\frac{I_\gamma 74}{I_\gamma 103}=\frac{3}{2};$$

$$\frac{B(E_2)\,\frac{3}{2}\rightarrow\frac{7}{2}}{B(E_2)\,\frac{3}{2}\rightarrow\frac{5}{2}}=\frac{I_\gamma 376}{I_\gamma 416}=\frac{3}{4},$$

ce qui donne pour les rapports des intensités des raies électroniques

$$\frac{\text{Ne}\,74}{\text{Ne}\,103}=3{,}5,\qquad \frac{\text{Ne}\,299}{\text{Ne}\,339}=3{,}8\qquad \text{et}\qquad \frac{\text{Ne}\,376}{\text{Ne}\,416}=0{,}92.$$

Expérimentalement, nous avons trouvé

$$\frac{\text{Ne}\,74}{\text{Ne}\,103}\simeq 3 \text{ à } 4,\qquad \frac{\text{Ne}\,299}{\text{Ne}\,339}=2\qquad \text{et}\qquad \frac{\text{Ne}\,376}{\text{Ne}\,416}<0{,}5.$$

(1) G. Albouy et M. Valadares, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 816.

(2) S. Rosenblum, J. S. Dionisio et M. Valadares, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 112.

(3) H. B. Keller et J. M. Cork, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 1030; W. D. Brodie, *Proc. Phys. Soc.* (London), 67 A, 1954, p. 397; P. H. Ong, *Thèse*, Amsterdam.

(4) Z. Sujkowski et H. Slätis, *Arkiv för Fysik*, 14, 1959, p. 101.

(5) M. Frilley et M. Valadares, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 468.

(6) M. E. Rose, *Internal Conversion Coefficients*, Amsterdam, 1958; L. A. Sliv et I. M. Band, *Tables publiées par l'Académie des Sciences d'U. R. S. S.*, Moscou, 1958.

(7) J. O. Newton, *Nuclear Physics*, 5, 1958, p. 218.

(8) K. Maack Bisgard, P. Dahl et K. Olesen, *Nuclear Physics*, 12, 1959, p. 612.

(9) G. Alaga, K. Alder, A. Bohr et B. R. Mottelson, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 29, nº 9, 1955.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *La résonance des protons du diphénylpicrylhydrazyl aux très basses températures.* Note (*) de MM. **Richard Reimann** et **René Beauvillain**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié la résonance des protons du diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) sous forme de poudre aux très basses températures dans des champs magnétiques montant jusqu'à environ 15 kG. A cet effet nous avons construit des cryostats qui nous ont permis d'atteindre environ 60° K en faisant bouillir sous pression réduite l'azote liquide et 20,5° K avec l'hydrogène liquide. Le spectrographe utilisé, du type autodyne, était analogue à celui qui nous a déjà servi à étudier la résonance des protons du DPPH à température ordinaire (1).

A la température de l'azote liquide nous avons constaté un élargissement et un dédoublement de la raie d'absorption, en conformité avec l'interprétation de Gutowsky (2) (*fig.* 1). Pour une fréquence de résonance de 57,2 Mc/s et pour une température de 50° K le déplacement chimique a une valeur de $7 \pm 0,5$ G.

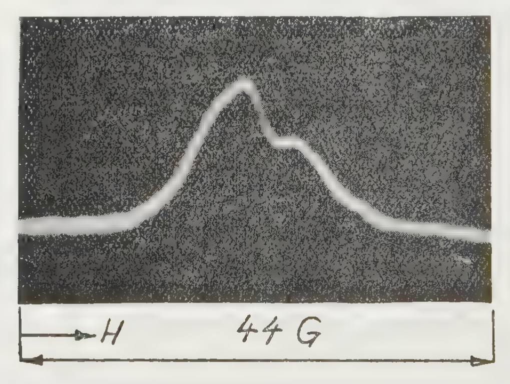


Fig. 1. — La raie de résonance du DPPH à 59° K et à 57,2 Mc/s.

Nous avons ensuite opéré à la température de l'hydrogène liquide dans le but d'améliorer la résolution. Nous avons alors observé un phénomène nouveau : Le spectre devient relativement étroit et comporte des « wiggles » pour un balayage de 50 c/s (*fig.* 2), ce qui prouve que le temps de relaxation T_1 est devenu beaucoup plus long. Simultanément la largeur de raie à mi-hauteur diminue et s'abaisse pour 61,4 Mc/s à l'ordre de grandeur de 3 G, nettement plus étroite qu'à la température ordinaire (5,2 G).

Nous avons tenté d'explorer les températures intermédiaires en laissant réchauffer lentement l'échantillon et en filmant en même temps la raie de résonance. Lorsque la température monte, les « wiggles » disparaissent peu à peu, mais la raie reste encore étroite. A partir d'une certaine tempé-

rature (environ 42° K pour un champ magnétique de 10 kG) elle s'élargit considérablement. La figure 3 montre l'oscillogramme à la température de transition. On voit une raie étroite superposée à une raie large. Il existe probablement au réchauffement un gradient de température dans l'échantillon : au centre le DPPH est encore froid, c'est-à-dire que la température est encore en dessous du point de transition, tandis que vers l'extérieur le DPPH a déjà atteint cette température critique.

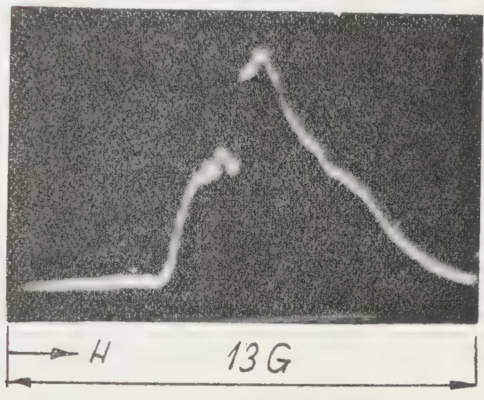


Fig. 2. — La raie de résonance du DPPH à 20,4° K et à 61,4 Mc/s.

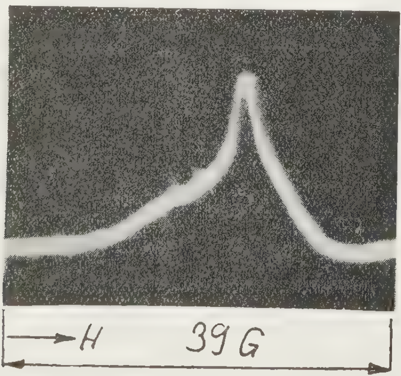


Fig. 3. — La température a atteint une valeur critique (environ 42° K) (f_0 = 44,6 Mc/s).

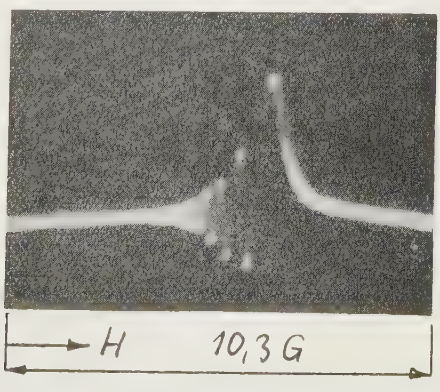


Fig. 4. — Le signal d'absorption à environ 20,4° K et 29,05 Mc/s.

La figure 4 montre un oscillogramme en un champ plus faible (6 800 G), et toujours à 20,5° K. La raie de résonance comporte beaucoup de « wiggles » et ressemble à celle des protons de l'eau. Le temps de relaxation T_1 spin-réseau semble donc s'être allongé et dépendrait de la valeur du champ directeur.

Conclusions. — Les expériences ont montré que la formule de Gutowsky pour le déplacement chimique ΔH n'est valable qu'au-dessus d'une certaine température, environ 42° K pour $H_0 = 10$ kG. En dessous de cette température critique un spectre fin apparaît et il faut pour le mesurer exactement opérer avec un balayage plus lent que celui dont nous disposons et sans doute aussi avec un champ magnétique très homogène, semblable à celui exigé pour les liquides en haute résolution. Le phénomène le plus frappant est la liaison entre la largeur de raie et le temps T_1, et l'influence du champ directeur H_0. Un principe d'explication possible résiderait peut-être dans le mécanisme de rétrécissement de la raie des électrons, étudié par Clogston et Jhule ([3]).

Avec le même appareillage nous avons également examiné différentes sortes de charbon de sucre. A la température de l'hydrogène liquide nous avons obtenu des phénomènes qui sont analogues à ceux mentionnés. Les résultats de ces expériences seront publiés dans une publication ultérieure en collaboration avec M. Becherer.

(*) Séance du 4 avril 1960.

([1]) G. Berthet et R. Reimann, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1830.

([3]) H. S. Gutowsky, H. Kasumoto, T. H. Brown et D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 860.

([2]) S. Geschwind, A. M. Clogston, *Phys. Rev.*, 108, nos 49-53, 1957.

(*Laboratoire d'Électronique de la Sorbonne*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *La résonance des protons du charbon actif à différentes températures.* Note (*) de M. **Rudolf Becherer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons soumis différents charbons actifs (saccharose carbonisé, préparé au laboratoire de M. Ubersfeld) à la résonance nucléaire. Nous étudions l'influence de la température sur la largeur des raies. Le paramagnétisme du charbon actif est lié à l'existence de radicaux libres dans la molécule. Le spin électronique crée au niveau des protons des champs magnétiques internes forts qui interagissent avec les spins nucléaires (1). Nous observons l'influence de ces champs locaux sur la largeur et la forme du signal de résonance des protons.

1. Dispositif expérimental. — Le spectrographe utilisé, du type autodyne, est un oscillateur Clapp. Il assure en même temps la détection du signal par l'intermédiaire d'un détecteur synchrone, relié directement à la cathode de l'oscillateur (2) (*fig.* 1). L'avantage de ce spectrographe est

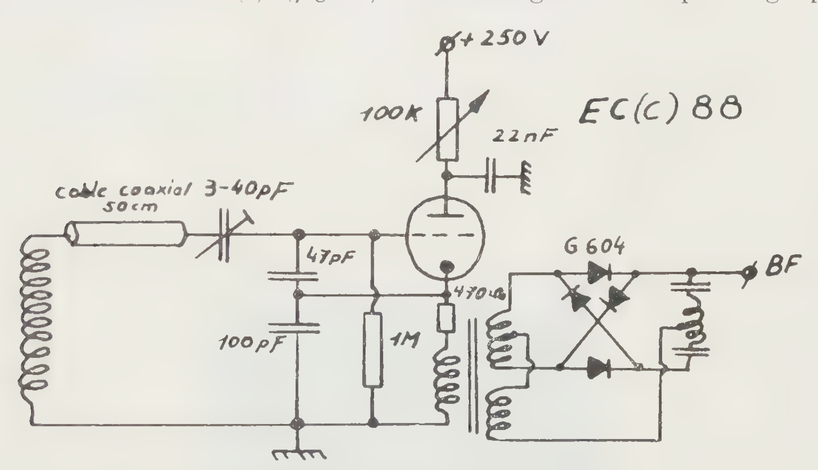


Fig. 1. — Oscillateur Clapp avec détection synchrone.

l'augmentation du rapport signal/bruit en comparaison avec ceux utilisant une détection anodique. Après préamplification, nous avons pu observer sur l'oscilloscope le signal de résonance des protons du charbon (saccharose carbonisé) à la fréquence d'environ 30 MHz.

2. Étude du signal de résonance. — Nous avons soumis à la résonance nucléaire différentes sortes de charbons-saccharose, qui contiennent plus ou moins de protons. Le saccharose 450° contient beaucoup de protons, tandis que le saccharose 750° contient très peu de protons. Entre les deux valeurs extrêmes, nous avons encore plusieurs sortes de saccharose carbonisé.

2.1. *Mesure à température ordinaire.* — Les mesures des différentes sortes de saccharose montrent une forme du signal très symétrique, presque

triangulaire (*fig.* 2). Et il nous paraît que les raies ne possèdent pas une forme classique de Gauss ou de Lorentz. Leurs largeurs de raie à mi-hauteur sont grossièrement égales. Leurs moyens donnent : 4,6 G ± 20 %.

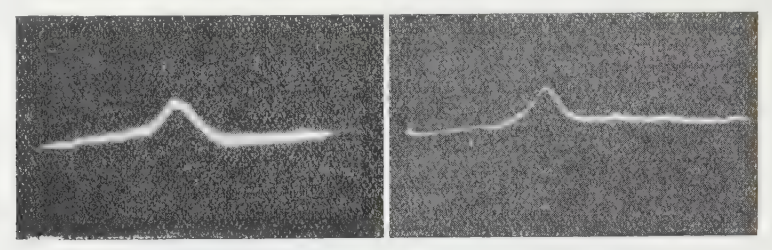


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Saccharose 450° à 20° K.
Largeur de la raie à mi-hauteur : 4,6 G ± 20 %.

Fig. 3. — Saccharose 450° à 70° K.
Largeur de la raie à mi-hauteur : 6,5 G ± 20 %.

2.2. *Mesure à température de l'azote liquide.* — La figure 3 représente le signal de résonance des protons du saccharose 450° à 77° K. Les figures 2 et 3 correspondent à peu près à la même valeur de balayage alternatif du champ directeur. Et l'on note un élargissement très net du signal. La forme reste encore symétrique. Comme à la température ordinaire, les largeurs à mi-hauteur des différents saccharoses restent grossièrement égales. Leurs moyens donnent : 6,5 G ± 20 %.

2.3. *Mesure à température de* 200° C. — La figure 4 représente le signal de résonance du saccharose 450° à 200° C. On observe un rétrécissement

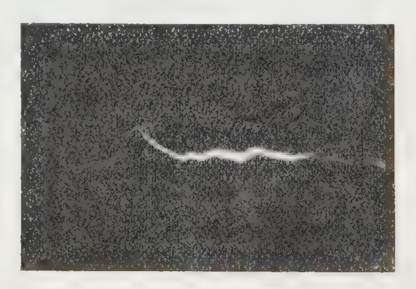


Fig. 4. — Saccharose 450° à 200° C.
Largeur de la raie à mi-hauteur : 2,7 G + 20 %.

de la raie, tandis que la forme de la raie reste la même. La moyenne pour les différents saccharoses est 2,7 G ± 20 %.

2.4. *Mesure à température de* 20° C *à* 60 MHz. — La forme du signal est aussi symétrique-triangulaire. Et l'on note un élargissement très net. Sa largeur de raie à mi-hauteur est du même ordre que celle de l'échantillon, mesuré à 30 MHz, mais à la température de l'azote liquide.

3. Discussion des résultats. — *a.* Nous avons établi un diagramme qui nous permet de déterminer facilement les largeurs de raies à mi-hauteur,

soit pour les différents échantillons, soit pour les différentes températures (*fig.* 5).

b. Nous supposons que l'élargissement et le rétrécissement obéissent à un mécanisme analogue à ceux du DPPH. Les champs locaux créés par

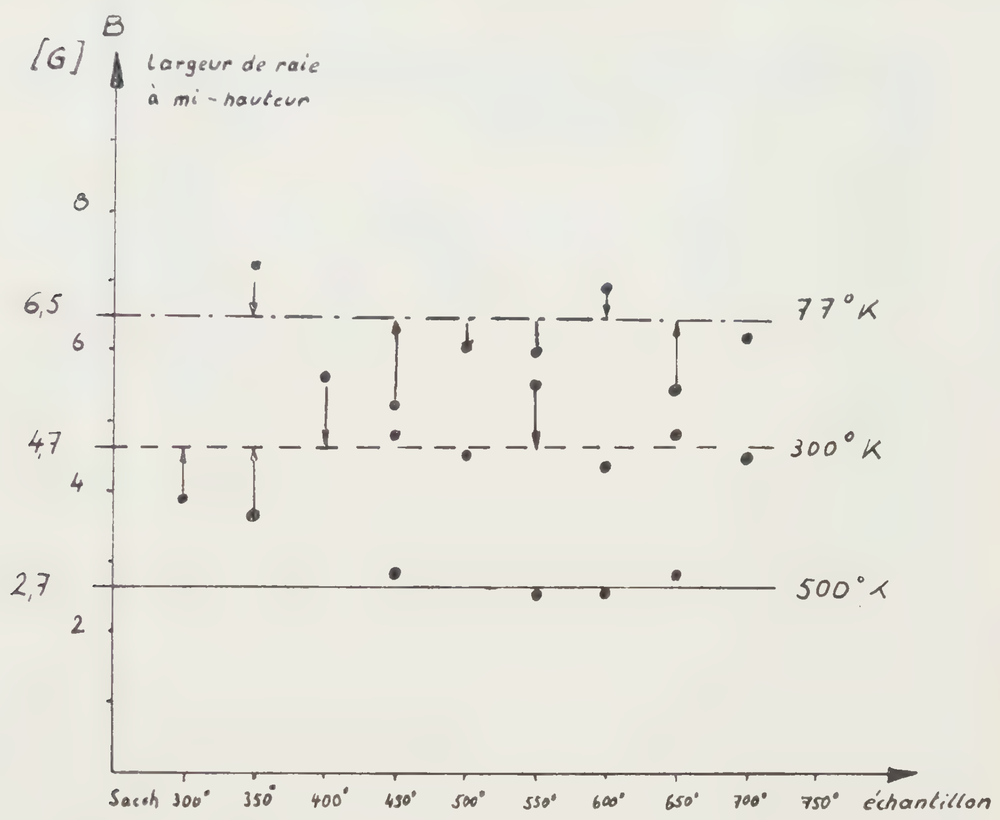


Fig. 5. — Largeur de raie à mi-hauteur en fonction de la température.

l'électron sont encore très faibles à la température de 200° C, mais ils interviennent de plus en plus en diminuant la température. Il en résulte une superposition des raies des différents protons, déplacées par le couplage avec l'électron. Dans ce cas, les déplacements sont proportionnels à la polarisation des électrons. La largeur de raie sera alors proportionnelle à H_0/T; H_0, champ directeur; T, température en Kelvin. Cette loi est bien vérifiée pour les mesures à 300 et 500° K. Pour les températures plus basses, le rapport ne correspond pas à cette loi et nous sommes en train de faire des expériences à plus basses températures.

(*) Séance du 4 avril 1960.

(1) G. Berthet et R. Reimann, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1830.

(2) R. Becherer, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1037.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de l'effet Bloch-Siegert dans les champs magnétiques faibles.* Note de MM. **Henri Benoit** et **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous étudions le déplacement Bloch-Siegert créé par un champ magnétique alternatif rectiligne perpendiculaire au champ magnétique directeur qui vaut ici environ 3 G. Les expériences ont été faites en faisant varier dans de larges limites la fréquence du champ perturbateur.

1. Dispositif expérimental. — Le dispositif de détection de la résonance magnétique nucléaire a été décrit par ailleurs [1] : nous utilisons un émetteur à la fréquence $f_1 = 12$ kHz, alimentant un système de bobines de Bloch et une démodulation synchrone à 12 kHz. Une deuxième paire de bobines d'excitation nous sert à créer un champ magnétique rectiligne alternatif d'amplitude $2h_2$ perpendiculaire aussi au champ magnétique directeur H_0.

La fréquence f_2 de ce champ h_2 est mesurée grâce à un périodemètre B. F. et son amplitude est déduite des caractéristiques géométriques de la bobine et de la mesure de l'intensité du courant.

Le déplacement Bloch-Siegert est mesuré en balayant le champ magnétique directeur H_0 grâce à un jeu de bobines auxiliaires préalablement étalonnées.

Nous avons réglé les conditions expérimentales de telle sorte que le déplacement soit de l'ordre de quelques centaines de hertz. En effet il y a avantage à utiliser une valeur élevée du déplacement pour réduire l'erreur relative, mais on est limité par l'élargissement de la résonance dû à l'inhomogénie du champ h_2.

2. Résultats. — Nous avons fait varier la fréquence f_1 entre 1 et 12,2 kHz (les formules restent valables pour le cas banal $f_2 = 0$). Nous distinguerons plusieurs cas selon l'écart entre f_1 et f_2.

Cas a : f_1 loin de f_2. — La fréquence f_2 est comprise entre 1 et 11,6 kHz. Dans ces conditions, l'angle θ entre le champ magnétique efficace dans le trièdre tournant à la vitesse angulaire ω_2 est faible. Nous pouvons alors calculer le déplacement B. S. grâce aux formules établies par J. Seiden [2] et en tenant compte des deux composantes circulaires du champ tournant.

Le tableau I représente les résultats observés. Le déplacement est mesuré avec une précision d'environ 0,5 mG (2,5 Hz). Cette précision est limitée par la difficulté du pointé du sommet de la raie. Le déplacement est aussi calculé à partir des caractéristiques du champ h_2. Les erreurs viennent ici essentiellement de la mesure du courant i_2 (1 %) et du calcul du champ h_2 créé par la bobine, en particulier, ce champ présente une inhomogénéité d'environ 5 % sur le volume de la bobine. Compte tenu de ces différentes erreurs, l'accord entre l'effet mesuré et l'effet calculé est satisfaisant.

TABLEAU I.

Mesures de l'effet Bloch-Siegert pour f_2 loin de $f_1 = 12$ kHz.

Les amplitudes des champs sont exprimées en fréquences par la formule $f = (\gamma/2\pi)H$.
Pour la dernière mesure (continu) on a pris la moyenne des deux valeurs obtenues pour deux valeurs de h_2 opposées, la direction de H_2 n'étant pas exactement perpendiculaire à celle du champ statique.

Fréquence f_2 de h_2 (kHz).	Amplitude de h_2 (Hz).	Effet Bloch-Siegert calculé (Hz).	Effet mesuré.	Écart (%).
1	1 160	113	115	+2
2	1 160	115	118,5	+3
3	1 160	119	120	+1
4	1 160	126	130	+3
5	1 160	135	140	+4
6	770	68	71	+4
7	770	77	78	+1
8	770	91	92	+1
9	770	115	117	+2
10	770	171	176	+3
11	445	108	105	−3
11,25	387	110	106	−4
11,5	315	113	112	−1
11,6	282	117	120	+3
0	1 830	139,4	138	−1

Cas b : f_2 voisin de f_1. — Lorsque la fréquence f_2 est comprise entre 11,8 et 12,2 kHz, l'angle θ entre le champ magnétique directeur et le champ efficace dans le trièdre tournant devient notable. La résonance se produit alors pour deux valeurs du champ comme l'a montré W. Anderson ([3]). La figure 1 représente l'un des enregistrements observés.

α. Déplacement de fréquence. — La figure 2 représente le déplacement de la résonance pour une fréquence f_2 fixe valant 11,8 kHz lorsqu'on fait varier l'amplitude du champ h_2, la courbe continue représente les prévisions théoriques : l'accord est bon et reste compris dans les limites d'erreur. Les mêmes expériences ont été aussi faites pour $f_2 = 11,9$ et $f_2 = 12,2$ kHz et ont corroboré les premiers résultats.

β. Amplitude des signaux. — Si la condition adiabatique est réalisée pour le champ efficace dans le référentiel qui tourne à la vitesse angulaire ω_2 et qui accompagne un élément de volume du liquide au cours de son mouvement, il faut modifier les équations d'Anderson ([3]) (appendice 1) et prendre $M_1 = M_0 \sin\theta$ et $m_1 = M_0 \sin\theta$. Les amplitudes des signaux sont alors proportionnelles à $(1 \pm \cos\theta)^2$. Cette loi a été effectivement

observée pour $f_2 = 12{,}2$ kHz qui est supérieure à f_1. Pour des fréquences inférieures à $f_1 = 12$ kHz, $f_2 = 11{,}9$ ou $11{,}8$ kHz, cette loi n'est pas vérifiée. Nous n'avons pas encore expliqué avec précision cette exception qui tient sans doute à ce que la condition adiabatique n'est plus réalisée pour ces valeurs de fréquence.

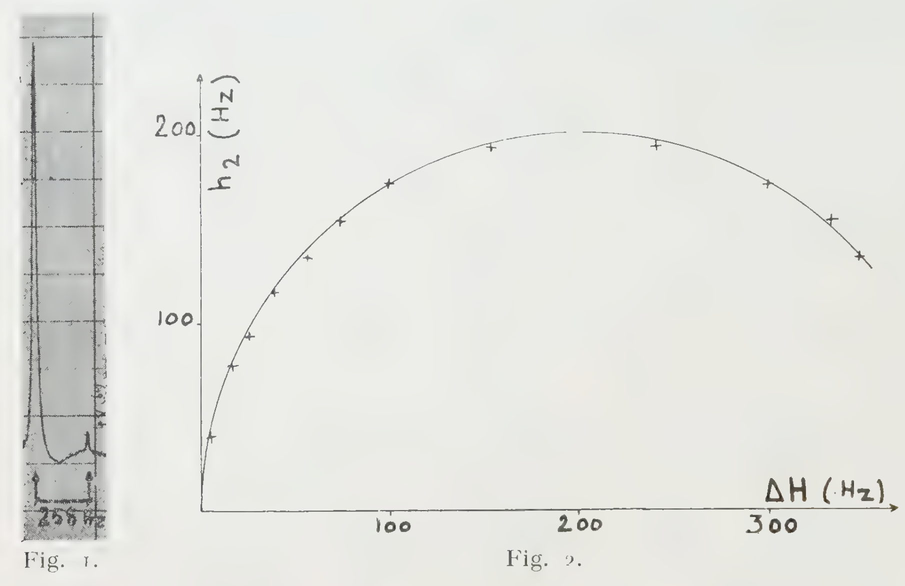


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Effet Bloch-Siegert montrant l'apparition de deux raies pour un champ $h_2 = 36$ mG (155 Hz) réglé à une fréquence $f_2 = 11{,}8$ kHz inférieure de 200 Hz à la fréquence f_1.

Fig. 2. — Déplacement Bloch-Siegert ΔH, pour un champ h_2 de fréquence $f_2 = 11{,}8$ kHz et d'amplitude variable. Les amplitudes des champs ΔH et h_2 sont exprimées en fréquence. Les croix représentent les résultats expérimentaux et le cercle la courbe théorique calculée d'après la référence (3).

(1) H. Benoit et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2708.
(2) J. Seiden, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2228.
(3) W. A. Anderson, *Phys. Rev.*, 102, 1955, p. 151.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses*, *Seine*.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance magnétique nucléaire de solutions de* Al_2Br_6 *et* C_6H_6 *dans le sulfure de carbone.* Note (*) de MM. **Desimir Janjic, Jean Delmau, Bernard Susz** et **Georges Béné**, transmise par M. Émile Briner.

L'étude de la constante diélectrique des solutions de Al_2Br_6 et C_6H_6 dans un dissolvant non polaire (CS_2) suggère l'existence de complexes d'addition entre ces deux molécules (1).

Nous nous proposons ici de mettre en évidence l'existence de ces mêmes complexes par résonance magnétique nucléaire. La liaison chimique unissant Al_2Br_6 au benzène dans ces complexes doit forcément changer l'entourage électronique des protons du benzène ; ce changement doit se manifester par un déplacement de leur raie de résonance.

Expérimentalement, le premier problème est celui du repérage absolu de la raie protonique du benzène, complexé ou non. A cet effet, le benzène est placé dans un échantillon cylindrique de 5 mm de diamètre (spectrographe TTC ; 25 Mc/s) contenant un second tube concentrique renfermant le standard externe, mésitylène, dont la raie de résonance des protons du cycle est suffisamment proche de celle du benzène pour permettre des comparaisons précises. Remarquons que le seul fait de diluer le benzène dans CS_2 tend à déplacer sa raie de résonance vers les valeurs faibles du champ (2).

Si le bromure d'aluminium agissait seulement comme diluant, il tendrait à accentuer cet effet d'une manière monotone. La formation éventuelle de complexe doit perturber ce phénomène.

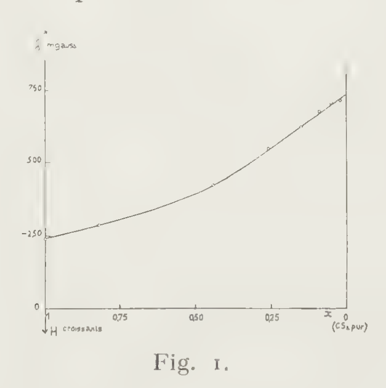


Fig. 1.

1. *L'effet du dissolvant* CS_2 sur la position de la raie de résonance du benzène est donné dans la figure 1, où l'on exprime la distance δ^* entre les raies protoniques du benzène et du cycle du mésitylène en fonction de la fraction molaire (x) de C_6H_6 dans CS_2.

L'emploi d'un standard externe implique une correction due à la différence entre les susceptibilités (χ) du standard et de la solution. Dans ces

conditions, le déplacement chimique vrai δ se déduit du déplacement $\delta^\star$ observé par la relation

$$\delta = \delta^\star + \frac{2\pi}{3}(\chi_{\text{standard}} - \chi_{\text{solution}}),$$

où χ est la susceptibilité par centimètre cube.

Pour des raisons que nous préciserons par la suite, les valeurs portées sur la courbe précédente sont les valeurs $\delta^\star$.

2. *L'effet du bromure d'aluminium* sur le benzène en solution dans CS_2 est analysé sur des échantillons préparés à l'abri de l'humidité (cage à gants) avec des produits très purs ([1]). Les tubes à essais ont été maintenus dans la cage 24 h avant chaque préparation et les mesures effectuées immédiatement après l'addition de Al_2Br_6 dans la solution composée de $CS_2 + C_6H_6$. Le diagramme ci-dessous (*fig.* 2) représente l'écart en

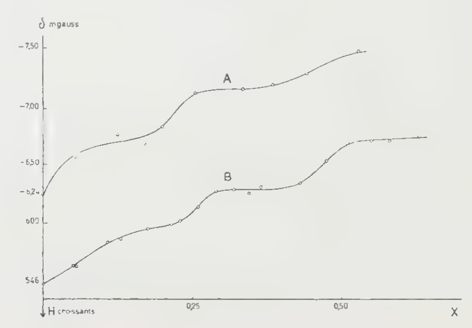


Fig. 2. — Discussion des résultats.

milligauss entre les raies de résonance protonique de C_6H_6 et du cycle du mésitylène (ordonnée) en fonction du rapport X moles Al_2Br_6/moles C_6H_6 (abscisse), sans tenir compte de la différence entre les susceptibilités magnétiques de la solution et du standard. Remarquons que cette correction n'affecterait pas l'allure des courbes. Deux séries de pointés ont été effectuées; elles correspondent à deux solutions mères ($C_6H_6 + CS_2$) différentes :

$$x = 0{,}15047 \quad \text{(courbe A)} \qquad \text{et} \qquad x = 0{,}26147 \quad \text{(courbe B)}.$$

L'examen de ce diagramme (*fig.* 2) montre qu'en plus de l'effet de dilution, les courbes présentent un certain nombre de points d'inflexion suivis de paliers. Il est à remarquer que ces points d'inflexion sont au voisinage de valeurs simples du rapport X moles Al_2Br_6/moles C_6H_6.

Pour les deux courbes, ces points correspondent à $X \simeq 1/4$ et $X \simeq 1/2$.

Sous l'action du champ extérieur H_0 la circulation des électrons π d'un cycle benzénique A produit au-dessus et au-dessous de ce cycle un champ de signe opposé ([3]), ([4]).

Un proton d'une molécule B voisine du cycle A « verra » ainsi un champ plus faible que H_0; sa résonance sera observée en augmentant le champ

extérieur : il y a déplacement de la résonance vers les champs forts. Par contre, la dilution du benzène, en éloignant la molécule B de la molécule A, rend B moins sensible au diamagnétisme créé par A.

Les protons de B résonnent pour une valeur plus faible du champ extérieur. Ce sont bien les résultats exprimés par la figure 1 (effet π) : une dilution du benzène rejette sa raie de résonance du côté des champs faibles.

Si Al_2Br_6 et le benzène présentent une interaction, la formation de complexes se traduira par une variation de cette courbe. C'est ce que nous constatons au voisinage des compositions stœchiométriques (*fig.* 2). Il se produit une variation rapide de la courbe au voisinage des compositions stœchiométriques, vers les champs faibles ($\simeq 0{,}05 \cdot 10^{-6}$). Il semble donc bien que l'existence des points d'inflexion soit liée à la formation de ces complexes.

Une interprétation possible est que l'interaction entre Al_2Br_6 et le benzène a lieu par l'intermédiaire des électrons π du benzène : les électrons π d'une molécule de benzène A se trouvant engagés dans une liaison ont perdu de leur mobilité et créent à l'emplacement d'une autre molécule de benzène B un champ diamagnétique moins important; la raie est déplacée du côté des champs faibles.

(*) Séance du 11 avril 1960.

(1) A paraître dans *Helvetica Chimica Acta*.

(2) J. R. Zimmermann et M. R. Foster, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 282.

(3) L. W. Reeves et W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 251.

(4) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High resolution nuclear magnetic resonance*, Mc Graw Hill, 1959.

(*Université de Genève, Suisse.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Appareil de mesure de l'effet Hall pour solides pulvérulents.* Note (*) de M. **Pierre Bothorel**, présentée par M. Paul Pascal.

Appareil original permettant d'étudier directement la poudre, sans transformation préalable. Celle-ci est maintenue sous pression constante dans une cavité parallélépipédique pendant les mesures du coefficient de Hall, de la résistivité, de la magnétorésistance et de la masse volumique. L'influence de la pression sur ces grandeurs est étudiée jusqu'à 1 000 kg.cm^{-2}.

Rappelons brièvement la définition du coefficient de Hall. Soit un parallélépipède (*fig.* 1) traversé par un courant électrique d'intensité I et par une induction magnétique B perpendiculaire à I, il apparaît une différence de potentiel V_H perpendiculaire à I et B telle que

$$V_H = \frac{AIB}{b},$$

A est le coefficient de Hall; *b*, l'épaisseur du parallélépipède dans la direction de *b*. La mesure de A exige des éprouvettes parallélépipédiques. V_H est

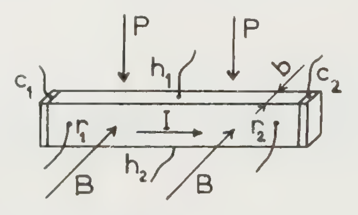


Fig. 1.

inversement proportionnel à *b*, la plaquette doit être mince. Pour que la différence de potentiel mesurée entre h_1 et h_2 soit égale à la totalité de la différence de potentiel de Hall, il faut que les électrodes h_1 et h_2 soient le plus loin possible des prises de courant électrique c_1 et c_2 [règles de Volger ([1])]; l'éprouvette doit donc avoir une forme allongée. Elle doit, de plus, être suffisamment grande pour porter des électrodes de mesure; ses faces doivent être unies, ses dimensions connues avec précision. Beaucoup de semi-conducteurs ont des propriétés mécaniques voisines de celles des métaux, l'obtention de ces éprouvettes ne présente pas de grandes difficultés. Il n'en est pas de même pour tous les semi-conducteurs, en particulier pour les carbones prégraphitiques qui se présentent à l'état brut sous forme de poudre. Les expérimentateurs ont tourné la difficulté en transformant le produit initial, souvent en y intégrant un corps étranger, afin d'obtenir un matériau suffisamment rigide pour le façonnage en plaquettes ([2]). Mais jusqu'à présent aucune étude d'effet Hall n'a été faite directement sur la poudre initiale.

Nous avons réalisé un appareil de mesure de l'effet Hall des substances

pulvérulentes, sans transformation préalable. La poudre est placée dans un pot de presse puis comprimée sous pression constante pendant les mesures. Les parois isolantes de la cavité donnent à l'échantillon la forme parallélépipédique désirée. Un jeu d'électrodes permet la mesure du coefficient de Hall A, de la résistivité ρ, de la magnétorésistance $\Delta\rho/\rho$ et de la masse volumique d, en fonction de la pression.

Le pot de presse (*fig.* 2). — Un cylindre isolant en géarite (matière bakélisée) porte une rainure longitudinale de 3 mm d'épaisseur. Deux plaquettes

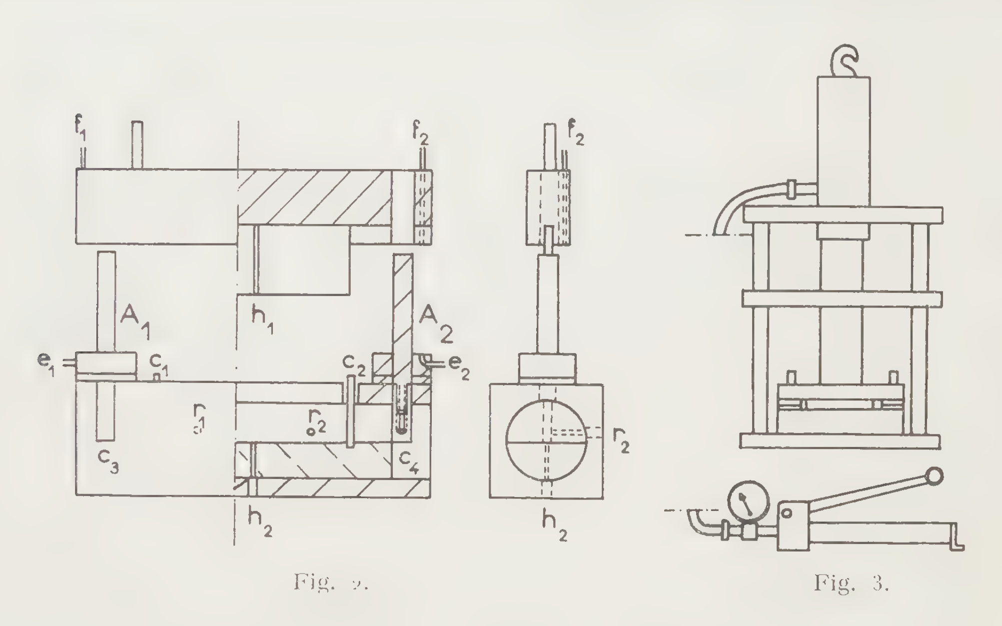


Fig. 2. Fig. 3.

de laiton c_1 et c_2 fixées dans le cylindre limitent la longueur l de la cavité parallélépipédique dans laquelle est placée la poudre ($l = 50$ mm). Le courant électrique pénètre dans l'échantillon par c_1 et c_2. Des électrodes en argent (r_1, r_2, h_2) sont noyées dans l'isolant, leurs extrémités affleurent la surface interne de la cavité; r_1 et r_2 sont utilisées dans la mesure de la résistance et de la magnétorésistance, h_2 dans celle de l'effet Hall. Afin que le cylindre de géarite puisse supporter sans déformations des pressions de l'ordre de 1 t/cm^2, il est fixé sans jeu dans un bloc de laiton parallélépipédique. Deux plaques de laiton c_3 et c_4 empêchent toute dilatation longitudinale du cylindre. Le piston est constitué par deux plaquettes de verre de 3 mm d'épaisseur encastrées dans un carré de laiton et séparées par une électrode de Hall, h_1. Le piston est guidé par deux colonnes A_1 et A_2. Des cales trouées enfilées sur A_1 et A_2 limitent la descente du piston, la hauteur de la cavité pouvant varier de 4 à 10 mm. Deux fils de laiton f_1 et f_2 traversent la tête du piston aux deux extrémités, ils en sont isolés et affleurent la face inférieure du laiton. Deux cales portent également deux électrodes e_1 et e_2 affleurant leur face supérieure. Deux circuits comportant une pile et une ampoule électrique sont reliés, l'un à e_1 et f_1,

l'autre à e_2 et f_2. Quand le piston entre en contact avec les cales, les deux ampoules s'allument.

La presse (*fig.* 3). — Le pot de presse est placé sur la face interne d'un cadre en duralumin. Un vérin fixé sur la face opposée agit sur le piston du pot de presse par l'intermédiaire d'un cylindre en duralumin. Une pompe portative actionnée par un levier envoie de l'huile sous pression dans le vérin après traversée d'un manomètre de mesure et d'une conduite souple. Le cadre est suspendu à un câble d'acier. Ce câble passe dans une poulie scellée au plafond, à la verticale de l'électroaimant; en le manœuvrant, on introduit aisément le pot de presse dans l'entrefer.

La mesure. — 2 g environ de poudre sont versés dans la cavité, le pot de presse est placé dans l'entrefer, la compression commence. Pour une pression p_0 lue au manomètre le piston vient en contact avec les cales; les ampoules s'allument. p_0 est la pression nécessaire pour rendre le volume de la poudre identique à celui défini par les cales; en effet les remontées sont faibles, inférieures à 1 %, le piston joue librement dans la cavité après décompression, les forces de frottement sont négligeables. On mesure ainsi la masse volumique d de la poudre en fonction de la pression. Pendant les mesures électriques, la pression p est maintenue légèrement supérieure à p_0. La différence $p - p_0$ n'agit pas sur la poudre, mais sur les cales en laiton. Si la pression dans le vérin n'est pas parfaitement constante, sa variation n'a aucune influence sur les mesures, la pression appliquée sur la poudre reste toujours égale à p_0. En enlevant des cales, on mesure A, ρ, $\Delta\rho/\rho$ et d en fonction de la pression, jusqu'à 1000 kg.cm^{-2}. Afin de ne pas dévier les lignes d'induction magnétique dans l'entrefer; le pot de presse ne comporte aucune pièce ferromagnétique. Il rentre dans un entrefer de 32 mm. Le courant pénétrant dans l'échantillon sur toute la surface de c_1 et c_2, les lignes de courant sont en tout point parallèles aux arêtes du parallélépipède. La poudre est fortement comprimée contre les électrodes pendant les mesures, ce qui élimine les résistances de contact parasites observées dans l'étude des plaquettes solides ([3]). Nous indiquerons les performances de cet appareil et les résultats obtenus à l'occasion d'une prochaine publication.

(*) Séance du 20 avril 1960.

([1]) J. VOLGER, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 1023.

([2]) G. H. KINCHIN, *Proc. Roy. Soc.*, London, 217, 1953, p. 9; E. J. SELDIN, 2e *Conférence sur le carbone*, Buffalo, 1955, p. 217; S. MROZOWSKI, U. S. P. 2.682.686, 1954.

([3]) S. MROZOWSKI et A. CHABERSKI, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 74.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Vérification expérimentale de l'effet de volume.* Note (*) de MM. **Marc Leng** et **Henri Benoit**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Deux échantillons, l'un de polystyrène, l'autre formé du même squelette de polystyrène mais portant à ses extrémités deux chaînes de polyméthacrylate de méthyle ont été étudiés par diffusion de la lumière en solution benzénique. On constate une augmentation du rayon de giration de la partie polystyrène quand on passe du polymère au copolymère. Ceci s'interprète par l'effet du solvant sur la statistique de la chaîne et est justifié par des considérations théoriques.

En première approximation, une macromolécule en chaîne linéaire obéit à la statistique de Gauss. Cependant dans un bon solvant, les interactions entre chaînons éloignés introduisent une perturbation qu'on a coutume de désigner sous le nom « d'effet de volume ». Cet effet a déjà fait l'objet de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux. Bien que son existence semble reconnue, il nous a paru intéressant d'essayer d'en donner une preuve expérimentale directe.

Soit une chaîne macromoléculaire, d'extrémités O_1O_2, formée par polymérisation du monomère A et dont on connaît dans un bon solvant, le rayon de giration. Ajoutons à ses extrémités O_1O_2 deux chaînes formées par polymérisation du même monomère. Le rayon de giration de O_1O_2 doit croître car les deux chaînes supplémentaires contribuent à augmenter l'effet de volume. Comme il est impossible de vérifier expérimentalement cette conclusion, nous avons greffé aux extrémités O_1O_2 d'une chaîne de polystyrène, deux chaînes de polyméthacrylate de méthyle. Si maintenant nous dissolvons cet échantillon dans le benzène, bon solvant des deux types de polymères, l'étude de la lumière diffusée par cette solution nous conduit au résultat cherché. En effet l'indice du benzène étant identique à celui du polyméthacrylate de méthyle, ce dernier ne diffuse pas et l'étude de la répartition angulaire de la lumière diffusée permet de mesurer le rayon de giration de la partie O_1O_2 en présence des deux chaînes latérales. La comparaison du rayon de giration ainsi obtenu avec celui qu'on mesure pour la chaîne O_1O_2 en l'absence du polyméthacrylate de méthyle nous permet de mettre en évidence l'influence de ces extrémités sur la statistique de la chaîne O_1O_2.

Résultats expérimentaux. — La méthode d'obtention et la caractérisation des copolymères a été décrite ailleurs [1]. Les mesures de diffusion de lumière ont été faites sur le photogoniodiffusomètre de Wippler et Scheibling [2]. Les valeurs du rayon de giration ont été obtenues par extrapolation à concentration nulle suivant la méthode de Zimm.

Le tableau suivant résume nos résultats. Bien que l'augmentation du rayon de giration du polystyrène dans le copolymère soit faible, elle est

cependant supérieure aux erreurs expérimentales. Nous avons repris plusieurs fois nos expériences et l'erreur maximale ne dépassait pas 4 %.

N°		$\overline{M}_w.10^{-5}$.	% MMA.	ρ(A°).
242.	Polystyrène prélevé	9,3	7	635
	Copolymère	10,3		680
255.	Polystyrène prélevé	2,94	20	324
	Copolymère	3,5		360
270.	Polystyrène prélevé	2,25	23	317
	Copolymère	3		365
306.	Polystyrène prélevé	6,85	40	455
	Copolymère	11,6		510

Pour essayer d'interpréter quantitativement nos résultats nous avons utilisé, selon une suggestion de W. H. Stockmayer [3], la méthode de calcul employée par Fixman [4].

Cette méthode qui ne fournit que les premiers termes d'un développement en série, ne s'applique en toute rigueur qu'au voisinage du point θ; aussi ne peut-elle fournir que des indications, sans qu'il puisse être question d'une vérification quantitative précise.

D'après Fixman, dans un bon solvant, en présence d'effet de volume, le carré moyen $\langle L_{ij}^2 \rangle$ de la distance entre deux chaînons d'une chaîne est donnée par la formule

$$\langle L_{ij}^2 \rangle = (L_{ij}^2)_0 - X_{kl} \sum_{k>l} \sum \int L_{ij}^2 [P(L_{ij} O_{kl}) - P(L_{ij}) P(O_{kl})] \, dL_{ij} + \ldots,$$

$\langle L_{ij}^2 \rangle_0$ est le carré moyen de la distance entre deux chaînons en l'absence de l'effet de volume. $P(L_{ij})$ est définie comme la probabilité pour que les deux chaînons i et j soient à la distance L_{ij}, $P(O_{kl})$ comme la probabilité pour que k et l soient dans le même élément de volume, $P(L_{ij} O_{kl})$ comme la probabilité pour que ces deux événements soient réalisés simultanément. La double somme s'étend à tous les chaînons de la chaîne et la quantité X_{kl} représente l'énergie d'interaction entre les segments k et l. Elle prendra dans notre cas les trois valeurs X_{AA}, X_{BB}, X_{AB} suivant la position des segments k et l.

Toutes les fonctions de probabilité sont élémentaires et connaissant $\langle L_{ij}^2 \rangle$, on calculera le rayon de giration en utilisant la relation classique

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{2n^2} \sum_i \sum_j \langle L_{ij}^2 \rangle,$$

où la double somme est uniquement étendue aux n segments i et j de la partie polystyrène.

La formule obtenue est assez compliquée, aussi ne l'expliciterons-nous que dans des cas particuliers.

Supposons que les chaînes de polyméthacrylate de méthyle aient une longueur infinie; nous obtenons

$$\frac{\langle R^2 \rangle_1}{\langle R^2 \rangle} = 1 + \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^2 n^{\frac{1}{2}} \left(\frac{52}{105} X_{AB} + \frac{70}{105} X_{BB}\right) + \ldots,$$

où $\langle R^2 \rangle_1$ est la valeur du rayon de giration du polystyrène dans le copolymère, $\langle R^2 \rangle$ celle du polystyrène seul. b est la longueur d'un segment, n le nombre de segments.

Si nous supposons $X_{AB} = X_{BB} = X$, faute de pouvoir déterminer ces quantités avec précision, $\langle R^2 \rangle_1 / \langle R^2 \rangle$ se mettra sous la forme

$$\frac{\langle R^2 \rangle_1}{\langle R_2 \rangle} = 1 + \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^2 n^{\frac{1}{2}} X a + \ldots,$$

où a est une constante qui dépend de la longueur des chaînes de polyméthacrylate de méthyle. Si cette longueur tend vers l'infini, nous avons montré que $a = 1,161$. Quand elle est de l'ordre du dixième de la longueur de la chaîne de polystyrène, ce qui correspond approximativement à nos trois premiers échantillons, on obtient, tous calculs faits, $a = 0,205$.

De ces formules, on peut conclure qu'effectivement, il doit y avoir une augmentation du rayon de giration du polystyrène dans le copolymère. Cependant cet effet est relativement faible, mais il est suffisant pour être mis en évidence sans aucune ambiguïté. Il apporte une preuve directe de l'exactitude, tout au moins qualitative des théories qui montrent que l'effet de volume influe sur les dimensions des chaînes macromoléculaires.

(*) Séance du 4 avril 1960.

(1) M. LENG et P. REMPP, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2720.

(2) C. WIPPLER et G. SCHEIBLING, *J. Chem. Phys.*, 4, 1954, p. 220.

(3) W. H. STOCKMAYER, Communication privée.

(4) M. FIXMAN, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1656.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes* Fe_2O_3-La_2O_3 *et* Fe_2O_3-Sc_2O_3. Note (*) de Mme **Jeannine Cassedanne** et M. **Hubert Forestier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse aux rayons X et l'étude thermomagnétique du système Fe_2O_3-Sc_2O en phase solide met en évidence l'existence de solutions solides du type Fe_2O_3 α et Sc_2O_3. Le système Fe_2O_3-La_2O_3 présente seulement le composé Fe_2O_3-La_2O_3, sans solutions solides.

L'étude entreprise sur les combinaisons de Fe_2O_3 avec les oxydes de terres rares et l'oxyde d'yttrium [1] nous a conduits à rechercher l'existence éventuelle de solutions solides dans le système Fe_2O_3-La_2O_3, de part et d'autre du composé connu Fe_2O_3-La_2O_3 [2]. Dans le même ordre d'idées, nous avons examiné le système Fe_2O_3-Sc_2O_3; la place qu'occupe le scandium dans la classification périodique nous autorisait à penser qu'il pouvait avoir un comportement analogue à celui de l'oxyde d'yttrium. Les résultats obtenus sont très différents.

Les échantillons $x Fe_2O_3$, $(1 - x) M_2O_3$ sont préparés par coprécipitation des hydroxydes [3], recuits pendant 24 h à différentes températures et trempés; ils sont ensuite examinés aux rayons X à l'aide d'une chambre P. M. de Wolff, associée à un monochromateur Guinier (rayonnement K_α du fer).

Les spectrogrammes effectués sur des échantillons $x Fe_2O_3$, $(1 - x) La_2O_3$ trempés après recuit de 24 h à 1300, 1000 et 900° mettent en évidence :

1° un mélange de $Fe_2O_3 \alpha$ et de Fe_2O_3-La_2O_3 entre 0 et 50 % molécules de La_2O_3;

2° le composé défini Fe_2O_3-La_2O_3 [2] orthorhombique de type Perovskite D_{2h}^{16} $Pbnm$ de paramètres :

$$a = 5.544, \quad b = 5.544, \quad c = 7.854;$$

3° un mélange de Fe_2O_3-La_2O_3 et de La_2O_3 entre 50 et 100 % molécules de La_2O_3.

Un refroidissement lent des produits recuits à 900° n'indique aucun changement dans ces résultats.

Dans le cas du système Fe_2O_3-Sc_2O_3, les spectrogrammes ont été effectués sur deux séries d'échantillons, les premiers recuits pendant 24 h à 1000°, puis trempés; les seconds recuits pendant la même durée à 1050°, mais refroidis lentement.

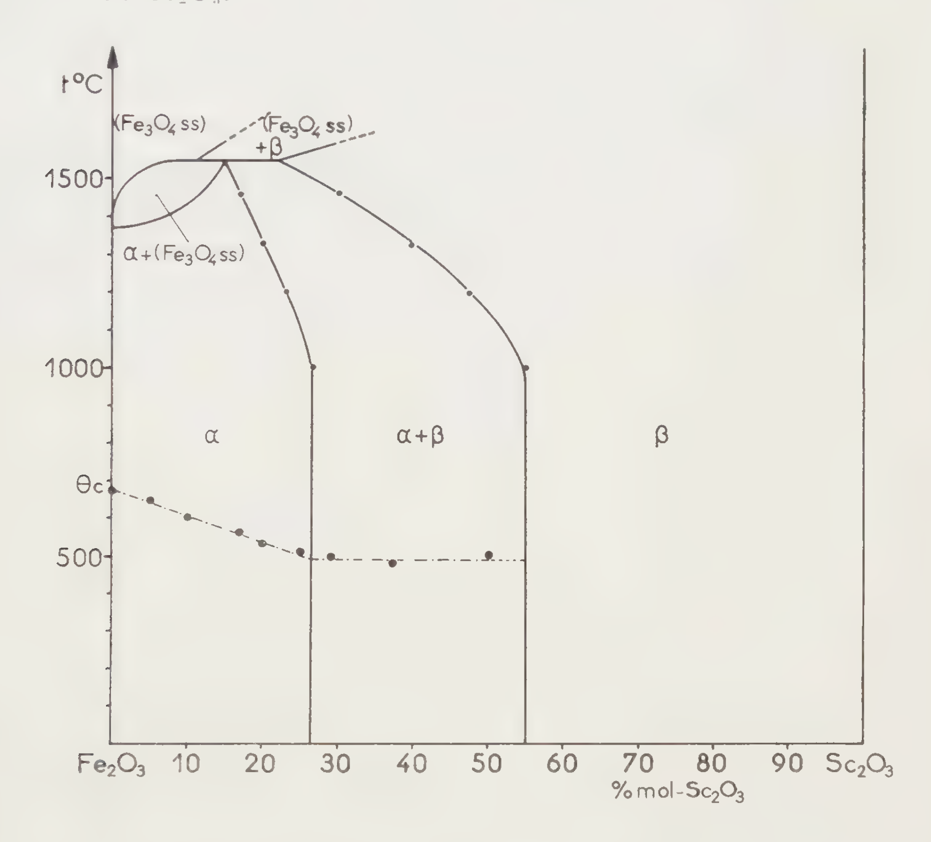
L'examen des clichés indique la présence de deux solutions solides α et β aux deux extrémités du diagramme (figure ci-contre).

La mesure de la variation des paramètres effectuée à l'aide des raies 110 et 300 de la solution solide α, et 222 et 440 de la solution solide β met en évidence (entre 0 et 1000° C) :

1° Une solution solide α rhomboédrique de type Fe_2O_3 (T_h^7) de composition comprise entre 0 et 27 % molécules de Sc_2O_3.

2° Une solution solide β cubique de type Sc_2O_3 (D_3^6) de composition comprise entre 55 et 100 % molécules de Sc_2O_3.

3° Un mélange des deux solutions solides α et β entre 27 et 55 % molécules de Sc_2O_3.



La solution solide α de Sc_2O_3 dans Fe_2O_3 α présentant le caractère ferromagnétique, nous avons déterminé la variation du point de Curie θ_c en fonction de la composition.

Le point de Curie décroît linéairement jusqu'à la solution solide limite où il atteint 490°.

Les échantillons trempés au-dessus de 1000° indiquent des variations de ces limites de solubilité résumées dans la figure ci-contre.

Au-dessus de 1350°, l'oxyde Fe_2O_3 commence à se transformer en magnétite et l'étude des spectrogrammes nous a permis de déterminer approximativement les domaines d'existence de l'oxyde Fe_3O_4.

L'étude du système Fe_2O_3-Sc_2O_3 est à rapprocher de celle des sys-

tèmes Fe_2O_3-Al_2O_3 et Fe_2O_3-Cr_2O_3 ([3]). Elle montre que l'oxyde de scandium Sc_2O_3 se comporte vis-à-vis de Fe_2O_3 d'une manière comparable à celle de Al_2O_3. Ces résultats sont très différents de ceux que nous avons observés avec La_2O_3 qui donne comme les autres terres rares et Y_2O_3, un composé défini ferromagnétique.

(*) Séance du 11 avril 1960.

([1]) H. Forestier et G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1844; 235, 1952, p. 48; 237, 1953, p. 1554; R. Pauthenet et P. Blum, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 33; G. Guiot-Guillain, R. Pauthenet et H. Forestier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 155.

([2]) G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1832; F. Bertaut et F. Forrat, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 129; S. Geller et E. A. Wood, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 559.

([3]) H. Forestier, *Thèse*, Paris, 1928.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg,*
Laboratoire de Chimie générale.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *1.3-ternipentalane. Préparation et propriétés générales.* Note (*) de MM. **Joseph Wiemann** et **Pierre-François Casals**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par réduction condensatrice d'acétyl-1 cyclopentènes à un potentiel élevé de préférence, on obtient, avec un bon rendement, les acétyl-1 hydroxy-5.1.3-ternipentalanes correspondants.

L'un de nous a montré en collaboration, que les cétones α-éthyléniques $\diagup\underset{\beta}{C}=\underset{\alpha}{C}—C=O$, selon le potentiel de réduction et les substituants, donnent des produits variés; en augmentant le potentiel, ceux-ci évoluent des α-glycols α, α′-diéthyléniques vers les ε-dicétones ou les β-cétols de cyclisation correspondants; les substituants en α et aussi en β, ce qui est bien surprenant, diminuent jusqu'à les annuler, les rendements en glycols α; ainsi l'oxyde de mésityle $(Me)_2$ C=CH—CO—Me donne avec un rendement presque quantitatif le cétol cis

Me
OH
CO Me

provenant de l'ε-dicétone :

CH_2—CO—Me
CH_2—CO—Me

l'isopropénylméthylcétone CH_2=CMe—COMe donne 25 % de β-cétol et 32 % d'ε-dicétone [1].

Il était donc à prévoir que les cétones du type

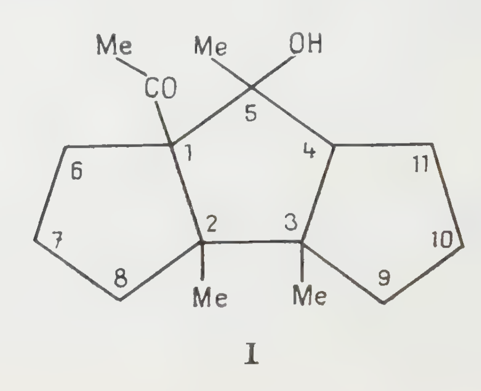
—CO Me
—R

donneraient les ternipentalanes substitués, composés cycliques non encore obtenus à notre connaissance; les différentes fonctions alcool et cétone peuvent d'ailleurs conduire à des dérivés variés.

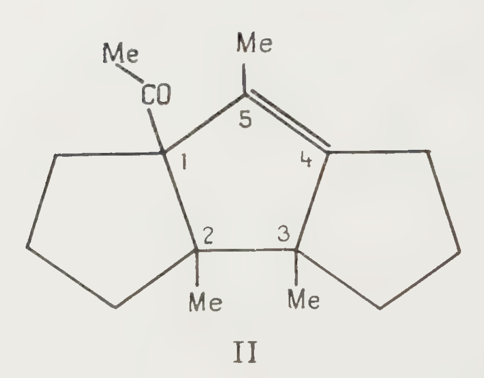
La réduction, comme les composés plus simples l'avaient montré, devait, pour donner de bons rendements, être effectuée à un potentiel élevé : l'amalgame de sodium par exemple; un potentiel plus bas, le zinc et l'acide acétique, donnent beaucoup de produits de réduction simple.

Ainsi le méthyl-2 acétyl-1 cyclopentène obtenu facilement par crotonisation interne de l'octane-dione-2.7 [2] donne les triméthyl-2.3.5

acétyl-1, hydroxy-5.1.3-ternipentalanes isomères avec un rendement de 75 % par réduction par un amalgame de sodium à 2,5 °/₀₀; réduit par le zinc et l'acide acétique, le rendement en ce même composé n'est que de 20 %. Le pentaméthyl-1.3.3.4.4 acétyl-2 cyclopentène obtenu par réduction de l'oxyde de mésityle, puis déshydratation du cétol obtenu [3], donne de même le ternipentalane précédent portant en plus huit méthyles et 6.6.7.7 et 10.10.11.11.



I



II

Les structures sont établies par les propriétés physiques et chimiques. Les caractéristiques sont les suivantes :

1° *Triméthyl*-2.3.5 *acétyl*-1 *hydroxy*-5 1.3-*ternipentalane* (I), mélange des formes stéréoisomères : $É_{0,02}$ 112-116°; n_D^{20} 1,5170; d_4^{20} 1,050.

Infrarouge : bande OH : 3 355 cm⁻¹, bande CO : 1700 cm⁻¹.

Forme cristallisée (éther de pétrole) F 89-89°,5 (microscope); $É_{0,02}$ 125-126°; analyse : $C_{16}H_{26}O_2$, calculé %, 76,75; H 10,46; trouvé %, C 76,71; H 10,46.

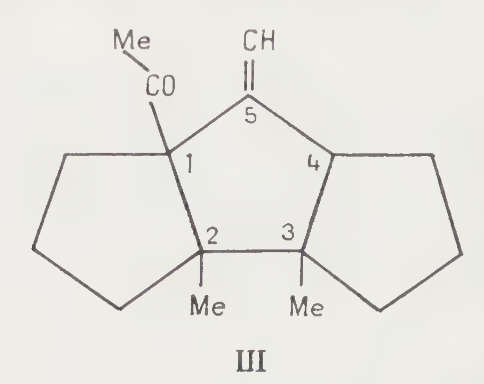
Infrarouge : bande OH : 3 380 cm⁻¹; bande CO : 1706 cm⁻¹.

Dosage H de OH : Zéréwitinoff : sur 117,3 mg (F 89-89°,5), volume CH_4 théorique à 20°,5 : 11,29 ml, trouvé : 11,3 ml pour 1,00 groupe OH par molécule.

2° *Undécaméthyl*-2.3.5.6.6.7.7.10.10.11.11 *acétyl*-1 *hydroxy*-5, 1.3-*ter*-

nipentalane, F 118-120°; $C_{24}H_{42}O_2$, calculé %, C 79,49; H 11,68; trouvé %, C 79,38; H 11,72.

Le triméthyl-2.3.5 acétyl-1 1-3-ternipentalane-ène-4 (II) et son isomère exométhylénique [le diméthyl-2.3 acétyl-1 méthylène-5 1.3-ternipentalane (III)], sont obtenus ensuite par déshydratation au moyen de l'acide paratoluène-sulfonique par exemple, ou de tout autre agent déshydratant; ils ont les propriétés suivantes :



III

Triméthyl-2.3.5 acétyl-1 1.3-ternipentalane-ène-4, en mélange avec son isomère à double liaison exocyclique : É$_{15}$ 157,5-158°, n_D^{20} 1,5155; d_4^{20} 1,005.

Spectre infrarouge : C=C : 1615 cm^{-1}; $\rangle$C=CH$_2$: 1650 et 891 cm^{-1}; C=O : 1701 cm^{-1}; analyse : $C_{16}H_{24}O$, calculé %, C 82,70; H 10,41; trouvé %, C 82,61; H 10,30.

Les détails expérimentaux paraîtront dans un autre recueil.

(*) Séance du 11 avril 1960.

(1) J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960; *Colloque*, Montpellier, 1959 (sous presse); J. Wiemann et Mme M. Jon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960 (sous presse).

(2) T. R. Marshall et A. W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 57, 1890, p. 241; E. E. Blaise et A. Kochler, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 852.

(3) M. Kolobielski et J. Wiemann, *Comptes rendus*, t. 233, 1951, p. 691.

(*Laboratoire de Chimie Organique structurale, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide styrylpyruvique. Étude de sa réactivité avec les aldéhydes aliphatiques.* Note (*) de M. **Georges Habib Labib**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide styrylpyruvique se condense avec les aldéhydes aliphatiques en milieu acéto-chlorhydrique à chaud pour donner des α-céto β-styryl γ-alcoylbutyrolactones dont on a étudié les propriétés.

1. L'acide styrylpyruvique $C_6H_5—CH=CH—CH_2—CO—CO_2H$ a été obtenu par M. Fétizon, H. Fritel et P. Baranger [1] à partir de la cinnamylidène-rhodanine et par T. E. Gorizdra et S. N. Baranov [2] par action de la soude à 20 % à chaud sur la cinnamylidène-5 thio-2 oxazolidone-4. Au cours d'une étude antérieure nous avions utilisé [3] pour accéder à cet acide α-cétonique le premier procédé, nous avons préféré essayer une des méthodes employées pour l'obtention d'acides α-cétoniques à savoir l'hydrolyse par la baryte à 25 % en milieu alcoolique pendant 22 h de la phényl-2 cinnamylidène-4 oxazolone-5, elle-même obtenue selon la technique de E. Baltozzi et de R. Robinson [4] par condensation à chaud de l'aldéhyde cinnamique avec l'acide hippurique en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium fondu (Rdt 65 %); le schéma réactionnel est le suivant :

$$C_6H_5—CH=CH—CHO + H_2C(NH—CO—C_6H_5)—CO_2H$$

$$\rightarrow C_6H_5—CH=CH—CH=C_{(4)}—C_{(5)}=O \text{ (cycle : } C_{(4)}—N_{(3)}=C_{(2)}(C_6H_5)—O_{(1)}—C_{(5)}) \rightarrow C_6H_5—CH=CH—CH=C(NH—CO—C_6H_5)—CO_2H$$

$$\rightarrow C_6H_5—CH=CH—CH_2—CO—CO_2H + C_6H_5—CO_2H + NH_3$$

Nous avons isolé l'acide styrylpyruvique à l'état de sel de baryum insoluble dans l'eau et dans l'alcool; par action de l'acide chlorhydrique concentré on obtient l'acide F 198°. Nous avons comparé le produit avec un échantillon authentique obtenu par la méthode de Fétizon, P. M. déterminé par acidimétrie 188 (théorie pour $C_{11}H_{10}O_3 = 190$); il donne la coloration violette connue avec le chlorure ferrique en milieu alcoolique.

2. Comparativement à l'étude que nous avons faite relative à la réactivité de cet acide α-cétonique vis-à-vis des aldéhydes aromatiques [5] nous avons examiné le comportement de l'acide styrylpyruvique avec les aldéhydes aliphatiques; aldéhydes formique et acétique.

Nous avons constaté que l'acide styrylpyruvique se condensait en milieu acéto-chlorhydrique à chaud avec les aldéhydes indiqués; on obtient

les α-acéto β-styryl γ-alcoylbutyrolactones avec des rendements de 23 à 26 %, inférieurs à ceux que nous avons obtenus dans le cas de la condensation de cet acide avec les aldéhydes aromatiques

```
                        (β)          (α)
C6H5—CH=CH—CH————————C=O
                        |            |                 R { H    (F 217°)
                  R—CH               C=O                 { CH3  (F 155°)
                   (γ)  \        /
                          O
```

Mode opératoire. — On chauffe en milieu acétique en présence d'acide chlorhydrique à 10 % des quantités équimoléculaires d'acide styrylpyruvique et d'aldéhyde à 100° pendant 7 h, après élimination du solvant sous vide, le résidu est repris par l'éther, la couche éthérée est épuisée par une solution de bicarbonate de potassium; l'acidification de la liqueur séparée provoque la précipitation d'une petite quantité d'acide α cétonique; la solution éthérée résiduelle est agitée avec de la soude à 3 %, le liquide aqueux donne par acidification par l'acide chlorhydrique dilué la cétolactone qui est purifiée par cristallisation dans l'alcool dilué.

La β-styryl α-cétobutyrolactone F 217° est énolisable, parfaitement titrable comme monoacide en présence de phénolphtaléine; P.M. trouvé 200,5 (théorie pour $C_{12}H_{10}O_3 = 202$).

Analyse : Calculé %, C 71,28; H 4,95; trouvé %, C 70,89; H 4,85.

Cette cétolactone donne en solution alcoolique assez concentrée une coloration brune persistante avec $FeCl_3$. Elle n'est pas décomposée à chaud en milieu alcalin. Soluble dans la soude diluée l'addition ultérieure de soude concentrée ne provoque pas de précipitation de sel.

La β-styryl γ-méthyl α-cétobutyrolactone F 155° est également titrable en présence de phénolphtaléine; P. M. trouvé 217,2 (théorie pour $C_{13}H_{12}O_3 = 216$).

Analyse : Calculé %, 72,22; H 5,55; trouvé %, 72,01, 71,63; H 5,80, 5,62.

Cette cétolactone donne en solution alcoolique une coloration brune persistante avec $FeCl_3$. Elle se décompose rapidement à chaud en milieu alcalin en donnant de l'aldéhyde acétique et de l'acide styrylpyruvique. La solution sodique diluée précipite par addition de soude concentrée, réaction donnée par de nombreuses α-cétolactones.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1722.

(2) *Zhur Obshcheï Khim.*, 26, 1956, p. 3092.

(3) G. H. Labib et P. Cordier, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1548; G. H. Labib, *Thèse Doct. ès Sc. phys.*, Strasbourg, 1957, p. 124.

(4) *Chemistry et Industry*, 1954, p. 191.

(5) G. H. Labib, *Thèse Doct. ès Sc. phys.*, Strasbourg, 1957, p. 135.

(*Département de Chimie, Faculté des Sciences d'Alexandrie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de préparation de l'acide benzoylpyruvique.* Note de M. **Louis Petit**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le déroulement normal de nos études biologiques sur les acides α-cétoniques m'a conduit à envisager la préparation de l'acide benzoylpyruvique (IV), par application des réactions grâce auxquelles ont été décrites deux méthodes générales de préparation, l'une des dicétones α [1] et l'autre des acides α cétoniques [2].

Le présent travail est consacré à l'obtention de cet acide α-γ-dicétonique. Le procédé peut s'esquisser comme suit : benzoylacrylate d'éthyle (I) → α-β-dibromo β-benzoyl-propionate d'éthyle (II) → α-β-dipipéridino β-benzoyl-propionate d'éthyle (III) → acide benzoyl pyruvique (IV).

$$\underset{\text{(I)}}{C_6H_5-CO-CH=CH-CO_2Et} \xrightarrow{+Br_2} \underset{\text{(II)}}{C_6H_5-CO-CHBr-CHBr-CO_2Et}$$

$$\xrightarrow{+NHC_5H_{10}} \underset{\text{(III)}}{C_6H_5-CO-CH(NC_5H_{10})-CH(NC_5H_{10})-CO_2Et}$$

$$\xrightarrow{\text{Hydrolyse}} \underset{\text{(IV)}}{C_6H_5-CO-CH_2-CO-CO_2H}$$

Les analogies de structure qui existent entre les esters α-β-éthyléniques et les cétones α-β-éthyléniques mettent, dans la molécule de benzoylacrylate d'éthyle (I), la fonction carboxyle et la fonction carbonyle en compétition.

On a montré que la fonction carboxylique prévalait puisque, seul l'acide benzoylpyruvique a été obtenu, alors que la réaction d'hydrolyse résultant de l'influence du radical carbonyle aurait conduit à un acide β-γ-dicétonique de formule $C_6H_5—CO—CO—CH_2—COOH$.

Méthode expérimentale. — *α-β-dibromo β-benzoyl-propionate d'éthyle.* — A 25 g de benzoylacrylate d'éthyle (0,12 mole) solubilisés dans 50 ml de tétrachlorure de carbone, on ajoute goutte à goutte 19,5 g de brome (0,24 mole). La solution décolorée est distillée sous pression réduite pour éliminer le tétrachlorure de carbone. Le magma résiduel (44 g, Rdt 98 %) est solubilisé dans 50 ml d'éthanol à 95°.

α-β-dipipéridino β-benzoyl-propionate d'éthyle. — A la solution éthanolique ainsi formée, on ajoute lentement en solution dans de l'éthanol à 95° (50 ml) 41,6 g de pipéridine (0,48 mole) fraîchement distillée. On note une importante élévation de température (l'éthanol entre en ébullition). Après 3 h d'ébullition au reflux, on chasse l'éthanol. On reprend par l'éther et lave à l'eau pour éliminer le bromhydrate de pipéridine formé ainsi que la pipéridine qui n'a pas réagi. La phase éthérée est séchée sur sulfate de sodium et distillée. Il reste un résidu gommeux.

Réaction d'hydrolyse. — On utilise l'appareil à entraînement à la vapeur et extraction simultanée par un solvant décrit par Neufeld et Garvey ([3]). Dans le ballon 1 on place le résidu gommeux précédent, 750 ml d'eau, 75 g d'acide sulfurique concentré. Dans le ballon 2 on introduit 250 ml d'éther sulfurique. Après 3 h d'ébullition on traite séparément la solution sulfurique et la solution éthérée.

1° *Traitement de la solution sulfurique.* — Après refroidissement, la solution est extraite 4 à 5 fois à l'éther. L'éther d'extraction des cristaux d'acide benzoyl pyruvique et l'éther du ballon 2 sont réunis.

La solution sulfurique est rendue franchement alcaline par de la soude alcoolique à 10 %. Le sulfate de sodium formé précipité, on l'élimine par filtration et le lave à l'alcool. L'ensemble des eaux alcooliques est soumis à l'entraînement à la vapeur.

Dans le distillat on caractérise la pipéridine libre (avec CS_2 on a un dipéridinodithiocarbamate de pipéridine qui donne un complexe brun avec le sulfate de cuivre).

2° *Traitement de la solution éthérée.* — Les solutions éthérées réunies précédemment sont lavées au bicarbonate de sodium pour extraire l'acide benzoylpyruvique, puis introduites dans un ballon contenant 3,5 g de dinitro 2.4-phénylhydrazine dans 250 ml d'alcool et 5 ml d'acide chlorhydrique concentré. On porte à l'ébullition pendant 5 mn et concentre. Par refroidissement on obtient 5,5 g de la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'acétophénone, fondant seule et en mélange avec un échantillon authentique à 252° (éthanol).

La solution alcaline de lavage des solutions éthérées est rendue acide avec précaution. L'acide benzoylpyruvique précipite sous forme de cristaux blancs qui sont filtrés et claircés à l'eau distillée. On obtient 10 g d'acide benzoylpyruvique (Rdt 43 %) cristallisant en solution acétique, fondant à 162°. Analyse calculée pour $C_{10}H_8O_4$.

Calculé %, C 62,49; H 4,19; trouvé %, C 62,57; H 4,35.

( ) Ch. Dufraisse et H. Moureu, *Bull. Soc. Chem.*, 4e série, 41, 1927, p. 1370.
([2]) H. Moureu, P. Chovin et L. Petit, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 988.
( ) Neufeld et Garvey, *Austrian Ch. Ind. J. A. proc.*, t. 15, 1946, p. 371.

(*Laboratoire de Chimie, Hôpital E. Widal, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Colorants azoïques dérivés des composés acétanilidovinyliques hétérocycliques.* Note de M. **Henri Wahl**, présentée par M. Marcel Delépine.

En même temps que la copulation, on observe une hydrolyse du groupe acétanilide et, par conséquent, la formation de monoazoïques portant une fonction aldéhyde.

Les colorants disazoïques préparés à partir des sels quaternaires hétérocycliques possédant un groupe méthyle réactif ont fait l'objet de plusieurs Communications antérieures et j'ai proposé pour ces produits, caractérisés par la présence de deux groupes azoïques sur le même atome de carbone le nom de pseudoformazanes [1] [formule (I), X : S, Se, $C(CH_3)_2$...].

Il était naturel d'étudier ce qui se passe lorsqu'un des hydrogènes du groupe méthyle est préalablement substitué. Des essais qualitatifs m'ont montré la possibilité de former ainsi un nombre considérable de colorants. Récemment Treibs et Zimmer-Galler [2] ont signalé que les cyanines elles-mêmes copulent avec les diazoïques et ceci m'engage à faire connaître les résultats obtenus avec des intermédiaires classiques de la chimie des cyanines, les composés acétanilidovinyliques.

(I) : X ; N—CH_3 ; C=C(N=N—R)(N=N—R)

(II) : X ; $\overset{+}{N}$—CH_3 ; C—CH=CH—N($COCH_3$)(C_6H_5)

(III)–(V) : X ; N—CH_3 ; C=C(CHO)(N=N—R)

(III) $R = C_6H_4Cl$, $X = S$;
(IV) $R = C_6H_4NO_2$, $X = S$;
(V) $R = C_6H_4NO_2$, $X = Se$.

C_6H_5—CH=CH—N$(CH_3)_2$ (VI) → C_6H_5—C(N=N—R)=CH—N$(CH_3)_2$ → C_6H_5—CH(N=N—R)—CHO (VII)

A titre d'exemple, le méthylsulfate d'acétanilidovinyle-2 méthyl-1 benzothiazole [X = S dans (II)] (4,20 g soit 1/100e de mole) a été dissous dans un mélange à parties égales d'eau et de pyridine (5 cl de mélange) puis mélangé peu à peu à une température de 5 à 10° C avec une solution aqueuse de chlorure de chloro-4 phényldiazonium (1/100e de mole). Il apparaît rapidement un abondant précipité cristallin qui est séparé, lavé et recristallisé dans la pyridine aqueuse. Il se présente en magnifiques paillettes brillantes jaune orangé, solubles en jaune dans l'acide sulfurique concentré, en orangé dans les solvants organiques, F 227°.

L'analyse élémentaire conduit à la formule brute $C_{16}H_{12}ON_3ClS$, P. M. 315,5 calculé %, C 58,27; H 3,64; N 12,76; Cl 10,77; S 9,71; trouvé %, C 58,33; H 3,75; N 12,41; Cl 10,93; S 9,91.

Il en résulte qu'il y a eu simultanément fixation du reste azoïque et hydrolyse du groupe acétanilide, ce qui conduit à la formule développée (III) qui fait de ce produit le (*chloro-4′ phénylazo*)-8 *formyl*-8 *méthylène*-2 *méthyl*-1 *dihydrobenzothiazole*.

Une confirmation de la présence du groupe aldéhyde est donnée par la formation facile, par simple ébullition avec une solution alcoolique de *p*-nitrophénylhydrazine d'une *p-nitrophénylhydrazone* cristallisée en très belles aiguilles presque noires, à reflets verts (alcool) F 271° C (déc.). Analyses : $C_{22}H_{17}O_2N_6ClS$, P. M. 462,5, calculé %, N 18,16; Cl 7,64; trouvé %, N 18,20; Cl 7,34.

Un résultat analogue a été observé avec le chlorure de nitro-4 phényldiazonium qui conduit au (*nitro-4′ phénylazo*)-8 *formyl*-8 *méthylène*-2 *méthyl*-1 *dihydrobenzothiazole* (IV), aiguilles à reflets bleu acier (pyridine) F 277,5° C. Analyses : $C_{16}H_{12}O_3N_4S$, P. M. 340, calculé %, C 56,47; H 3,52; N 16,47; S 9,41; trouvé % C 56,87; H 3,83; N 16,23; S 9,34; tandis que l'analogue sélénié de (II) (X = Se) donne naissance au (*nitro-4′ phénylazo-*)-8 *formyl*-8 *méthylène*-2 *méthyl*-1 *dihydrobenzosélénazole* (V) F 273° C en cristaux à reflets gris bleu (pyridine). Analyses : $C_{16}H_{12}O_3N_4Se$, P. M. 387 calculé %, C 49,61; H 3,10; N 14,47; Se 20,46; trouvé %, C 50,23; H 3,42; N 14,95; Se 19,82.

Ces trois colorants présentent, dans le visible une bande d'absorption unique dont la position varie très légèrement selon le solvant; dans le dioxanne, on a noté $\lambda_m = 411$ mμ pour le dérivé chloré (III), $\lambda_m = 469$ mμ pour (IV) et $\lambda_m = 472$ mμ pour (V) et, dans la pyridine, respectivement 415, 485 et 482 mμ (solution M/25 000).

La réaction paraît donc générale et est comparable à celle que Cracy, Quayle et Lester ([3]) ont décrite dans le cas du diméthylamino-2 styrène : copulation sur le carbone (I) puis hydrolyse et transposition [formules (VI) et (VII)]. Il convient cependant de remarquer que, dans le cas des dérivés hétérocycliques (II), le passage aux aldéhydes présente des difficultés que la présence du groupe azoïque atténue donc singulièrement.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 136; cf. *Ind. Chim. Belge*, 22, 1957, p. 165.
(2) *Lieb. Ann.*, 627, 1959, p. 166.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5584.

(*École Nationale Supérieure des Industries chimiques, Nancy.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse des α-diéthers diacétyléniques par condensation des magnésiens acétyléniques avec le dichlorodiéthoxyéthane symétrique* [1]. Note (*) de MM. **Roland Epsztein** et **Serge Holand**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La condensation de l'éther dichloré $C_2H_5OCHCl.CHClOC_2H_5$ avec les magnésiens acétyléniques, $RC{\equiv}CMgBr$, a fourni les diéthers diacétyléniques :

$RC{\equiv}C.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5).C{\equiv}CR$ $[R{=}C_4H_9$ (I), $Cl(CH_2)_4$ (II) et H (III)].

Quelques synthèses ont été réalisées à partir du composé (III) qui contient deux fonctions acétyléniques vraies.

Des recherches effectuées dans notre laboratoire au cours des dernières années [2], [3], avaient montré la possibilité de condenser les magnésiens acétyléniques avec le glyoxal, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle série de glycols diacétyléniques de formule générale,

$$RC{\equiv}C.CH(OH).CH(OH).C{\equiv}CR.$$

Il nous a semblé intéressant d'étudier parallèlement l'action des magnésiens acétyléniques sur les diéthers dichlorés de formule $ROCHCl.CHClOR$, qui pouvait conduire aux diéthers correspondant aux glycols ci-dessus,

$$2\,RC{\equiv}CMgBr + ROCHCl.CHCl.OR \rightarrow RC{\equiv}C.CH(OR).CH(OR).C{\equiv}CR.$$

Notons que la préparation des diéthers dichlorés se fait aisément à partir du polyglyoxal technique, par l'intermédiaire de ses acétals [4]. Par contre, l'obtention de glyoxal monomère anhydre, seul utilisable pour les réactions de Grignard, constitue une opération brutale et difficilement contrôlable [5].

Comme matière première pour nos essais, nous avons choisi le diéthoxy-1.2 dichloro-1.2 éthane qui se prépare d'après Fiesselmann et Horndler [4], par action du pentachlorure de phosphore sur le diacétal éthylique du glyoxal.

Nous avons fait agir cet éther sur le magnésien de l'hexyne-1 ce qui nous a fourni le diéthoxy-7.8 tétradécadiyne-5.9 (I),

$$C_4H_9C{\equiv}C.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5).C{\equiv}CC_4H_9$$
$$(\text{É}_{0,1}\ 116\text{-}118^\circ;\ n_D^{21}\ 1{,}4570;\ \text{Rdt}\ 70\ \%).$$
(I)

Le diéther dichloré réagit également avec les acétyléniques vrais ω-chlorés. Ainsi, avec le chloro-1 hexyne-5, nous avons obtenu le dichloro-1.14 diéthoxy-7.8 tétradécadiyne-5.9 (II),

$$Cl(CH_2)_4C{\equiv}C.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5).C{\equiv}C(CH_2)_4Cl$$
$$(\text{É}_{10^{-4}}\ 100^\circ;\ n_D^{19}\ 1{,}4870;\ \text{Rdt}\ 57\ \%).$$
(II)

Enfin, et c'est là un des points qui nous ont paru présenter le plus

d'intérêt, la réaction peut être effectuée avec le monomagnésien de l'acétylène lui-même. En faisant agir ce dernier, préparé selon la méthode indiquée par Jones et collaborateurs [6], sur l'éther dichloré, on aboutit au diéthoxy-3.4 hexadiyne-1.5 (III),

$$2\,HC{\equiv}CMgBr + C_2H_5OCHCl.CHClOC_2H_5 \rightarrow HC{\equiv}C.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5).C{\equiv}CH$$

($\dot{E}_{0,1}$ 40-42°, n_D^{19} 1,4490; Rdt 35 %.

(III)

Ce diéther, qui contient deux fonctions acétyléniques vraies, devait constituer, *a priori*, une matière première de choix pour diverses synthèses.

Signalons dès maintenant qu'il se laisse condenser, sous la forme de son dérivé sodé, avec les halogénures d'alcoyle, dans l'ammoniac liquide. Ainsi, avec le bromure de butyle, il a fourni le diéthoxy-7.8 tétradécadiyne-5.9 (I) décrit plus haut.

De plus, il se prête à la réaction de Mannich. Traité par la diméthylamine et le formol, il nous a donné, avec un rendement de 45 %, le bis-diméthylamino-1.8 diéthoxy-4.5 octadiyne-2.6 (IV),

$$(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}C.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5).C{\equiv}CCH_2N(CH_3)_2$$

($\dot{E}_{0,1}$ 117-120°. n_D^{23} 1,4680).

(IV)

Dérivé diiodométhylé, F 150°.

En présence de nickel, les composés (I), (II), (III) et (IV) absorbent la quantité théorique d'hydrogène, c'est-à-dire 4 molécules. La diamine (IV) nous a fourni le dérivé saturé correspondant, le bis-diméthylamino-1.8 diéthoxy-4.5 octane (V),

$$(CH_3)_2N(CH_2)_3CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)(CH_2)_3N(CH_3)_2 \qquad (\dot{E}_{0,15}\ 98\text{-}102°;\ n_D^{24}\ 1{,}4400).$$

(V)

Cette diamine, traitée par l'iodure de méthyle, a donné un produit solide duquel nous avons pu isoler par des recristallisations successives dans l'alcool et l'acétone, deux composés fondant l'un à 218° et l'autre à 297°, répondant tous deux à la formule

$$I(CH_3)_3N(CH_2)_3CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)(CH_2)_3N(CH_3)_3I.$$

Ces dérivés iodométhylés sont vraisemblablement les deux formes diastéréoisomères que la présence des deux carbones asymétriques laissait prévoir.

Ces recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 13.862, déposé le 4 août 1958, ouvert à la demande des auteurs, le 11 avril 1960.

(2) M. Koulkes et I. Marszak, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 785.

(3) I. Marszak, R. Epsztein et S. Holand, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 829.

(4) H. Fiesselmann et F. Horndler, *Ber.*, 87, 1954, p. 906, 911.

(5) H. Wren et C. J. Still, *J. Chem. Soc.*, 103, 1913, p. 1770.

(6) E. R. H. Jones, L. Skattebol et M. C. Whiting, Id., 87, 1956, p. 4765.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur l'analyse quantitative des roches silicatées naturelles à l'aide du spectrographe à réseau à enregistrement direct.* Note (*) de MM. Marcel Roubault, Hubert de la Roche et Kuppusami Govindaraju, transmise par M. René Perrin.

Premières applications de la spectrographie à enregistrement direct au dosage rapide des éléments majeurs des roches silicatées naturelles. Principe et contrôle d'une méthode applicable à des roches de compositions variées. Incidence de cette nouvelle technique sur l'orientation des études pétrographiques et géochimiques.

Avec les travaux de L. H. Ahrens [1] la spectrographie d'émission a pris une place importante parmi les techniques d'analyse des roches. Son domaine d'élection est le dosage des éléments à très faible teneur; mais elle est également applicable au dosage des éléments majeurs, concurremment avec diverses méthodes chimiques. Jusqu'à une époque récente, ces dernières conservaient toutefois, pour les silicates, l'avantage d'une meilleure reproductibilité et d'une moindre discrimination; la spectrographie quantitative exige, en effet, en bien des cas, un étalonnage de référence encadrant étroitement les matériaux à doser au triple point de vue des teneurs, des structures cristallines et de la liaison des éléments entre eux.

Dans l'opinion générale la complexité des problèmes d'étalonnage et de reproductibilité de l'émission contrebalance les avantages de rapidité indéniables propres à la spectrographie. Un tel point de vue ne peut cependant être tenu pour définitif et en 1956 à la suite de premières recherches effectuées à l'aide du spectrographe de modèle courant, l'un d'entre nous [2] concluait à la possibilité d'envisager la réalisation d'analyses de roche à l'aide du spectrographe à réseau à enregistrement électronique et lecture directe désigné sous le nom de quantomètre en métallurgie.

Les résultats que nous présentons constituent, à notre connaissance, une priorité certaine. Ils ont été obtenus avec un quantomètre américain A. R. L. équipé de 13 canaux d'enregistrement correspondant aux éléments communs des roches (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P) auxquels s'ajoutent trois étalons internes (Ni, Li, Ag). Ses caractéristiques permettront de porter le nombre des canaux à 48, pour le dosage des éléments en traces. Introduits en quantité connue dans chaque échantillon, les étalons internes commandent automatiquement la marche de l'analyse. La lecture directe fournit un rapport d'intensité entre l'émission de l'étalon interne et celle de chacun des éléments dosés. Des conditions d'arc appropriées permettent d'obtenir une variation linéaire de ce rapport en fonction des teneurs. L'interprétation des lectures se fait au moyen de droites d'étalonnage permanentes établies avec des échantillons de composition connue et contrôlées avant chaque série d'analyses.

Pour tirer véritablement parti de ces performances élevées dans l'ana-

lyse en série des roches variées, il importait que chaque droite d'étalonnage couvre un large intervalle de teneur, ce qui a pu être obtenu par le mode opératoire suivant. L'échantillon finement pulvérisé est mélangé en proportion constante avec $B(OH)_3$ et CO_3Li_2. Une fusion de quelques minutes, à 800°, permet d'obtenir une perle. Après pulvérisation celle-ci est mélangée en proportions définies à NiO (étalon interne). Le mélange dilué dans du graphite et parfaitement homogénéisé est comprimé à 10 t en pastilles cylindriques de 10 × 10 mm permettant jusqu'à 30 mesures successives. La dilution de l'ordre de 20 fois réduit l'influence exercée par certains éléments en forte teneur sur l'émission des autres éléments. La fusion permet d'autre part d'éliminer les effets de structure.

La même préparation appliquée à des mélanges de produits purs fournit des étalons synthétiques avec lesquels sont établies les droites de travail. La composition de ces étalons est voisine de celle des principaux types de roches naturelles. Moyennant cette précaution, les effets inter-éléments demeurant malgré la dilution, se manifestent de façon semblable dans les étalons et dans les roches à analyser. Les intervalles de teneur couverts par un seul étalonnage sont les suivants : SiO_2, 45 à 75 % ; Al_2O_3, 12 à 22,5 % ; Fe métal, 0,75 à 9 % ; CaO, 0,75 à 13 % ; MgO, 0,25 à 11 % ; MnO, 0,05 à 0,20 % ; TiO_2, 0,20 à 1,60 % ; Na_2O, 0,50 à 5 %. Il faudra une modification des circuits d'enregistrement du potassium et du phosphore pour permettre leur dosage précis. Ils sont toutefois introduits dans les étalons synthétiques avec les intervalles suivants : K_2O, 0,75 à 5,61 % ; P_2O_5, 0,10 à 0,34 %, et les alcalins sont dosés photométriquement à partir du produit de fusion.

Cette méthode permet de passer dans une même série d'analyses, avec le même calibrage de l'appareil et les mêmes conditions d'arc, des roches aussi variées que des granites et des basaltes. Elle a été contrôlée avec les standards G_1 (granite) et W_1 (diabase) fournis en petites quantités par le Service Géologique des États-Unis. Pour chacun d'entre eux, nous avons indiqué en regard des valeurs chimiques retenues par H. W. Fairbairn [3] deux valeurs quantométriques obtenues avec deux pastilles analysées 30 fois chacune en renouvelant les pastilles étalons entre chaque série de mesures. La dispersion des 60 résultats quantométriques obtenus sur chaque standard fait apparaître l'ensemble des écarts liés à la préparation, à l'homogénéisation des pastilles, à l'émission et à l'enregistrement. Les écarts-types caractérisant cette dispersion sont indiqués vis-à-vis de ceux des 30 valeurs chimiques utilisées par H. W. Fairbairn.

En analyse courante, quatre à six émissions consécutives fournissent une moyenne suffisamment précise. L'analyse proprement dite est très brève par rapport à la préparation des échantillons ; des essais sont en cours pour abréger cette opération sans en altérer le principe. D'ores et déjà la capacité annuelle d'un laboratoire disposant de cet appareil peut être estimée à environ 3 000 analyses complètes de roches.

	Granite G_1.					Diabase W_1.				
	Valeurs moyennes.			Écart-type.		Valeurs moyennes.			Écart-type.	
	Quantométrie.		Chimie.	Quant.	Chimie.	Quantométrie.		Chimie.	Quant.	Chimie.
SiO_2	73,00	72,70	72,86	1,37	0,35	52,80	52,90	52,69	1,13	0,321
Al_2O_3	14,50	13,90	13,94	0,59	0,32	14.80	14,80	14,72	0,51	0,50
Fe_2O_3	2,20	1,95	2,02	0,15	–	11,85	11,10	11,73	0,40	–
CaO	1,47	1,40	1,41	0,06	0,11	10,80	11,00	10,96	0,22	0,19
MgO	0,41	0,40	0,39	0,03	0,10	6,60	6,50	6,63	0,25	0,28
MnO	0,031	0,032	0,027	0,001	0,007	0,169	0,175	0,165	0,004	0,034
TiO_2	0,22	0,25	0,25	0,01	0,04	0,96	0,98	1,10	0,04	0,15
Na_2O	3,33	3,33	3,25	0,09	0,17	2,08	2,08	2,00	0,11	0,19
K_2O	5,50	5,50	5,42	0,31	0,37	0,60	0,60	0,63	0,13	0,15

Les conséquences de l'emploi d'une telle méthode en pétrographie apparaissent considérables; son utilisation correspond en effet à un changement d'échelle quant à l'ampleur des investigations chimiques désormais possibles. Mais parallèlement, le fait de pouvoir étudier quantitativement avec des moyens décuplés les échanges de matière qu'implique la genèse des roches et d'une manière générale la répartition géochimique des éléments majeurs de l'écorce terrestre introduit l'obligation de conceptions nouvelles; 1° pour le choix même des sujets de recherches sur des affleurements ou des massifs se prêtant au prélèvement de nombreux échantillons non altérés et représentatifs d'un phénomène donné; 2° pour l'interprétation des résultats qui n'est concevable qu'à la lumière d'une discussion statistique rigoureuse.

(*) Séance du 21 mars 1960.

(1) L. H. Ahrens, *Quantitative spectrochemical analysis of silicates*, Pergamon Press, London, 1954.

(2) M. Roubault et J. Sinsou, *Contribution à la mise au point des méthodes d'analyse spectroquantitative des roches cristallines silicatées. C. R. XIXe Congr. G. A. M. S.*, 1956, p. 35-71.

(3) H. W. Fairbairn, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 4, 1953, p. 143-156.

(*Travaux du Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques de Nancy.*)

GÉOLOGIE. — *Présence de Skiddavien à graptolites dans le Haut Atlas oriental (Maroc).* Note de M. **Renaud du Dresnay** et Mlle **Solange Willefert**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Haut Atlas oriental laisse apparaître, un peu à l'Ouest de la dépression primaire du Tamlelt et en continuité avec celle-ci, sous les calcaires et dolomies du Jurassique, une série d'assises paléozoïques s'étendant du Précambrien III (et peut-être du Précambrien II) jusqu'au Gothlandien [1]. Cette série, assez disloquée par la tectonique hercynienne, a été rajeunie par la tectonique atlasique, de sorte que les structures sont en général assez confuses et qu'il est difficile d'y établir une stratigraphie précise.

Cependant quelques synclinaux sont mieux conservés, par exemple le grand synclinal, qui de l'Oued Saf-Saf du Korima jusqu'au Jbel Tisoufra (J. Tisoufi de la feuille Anoual au 1/200 000e), au Nord du douar d'Aïn-Chaïr, s'étend, plissé et festonné, sur 30 km de long. Alors que le flanc sud de ce synclinal est laminé, son flanc nord assez tranquille permet une étude un peu détaillée de la série paléozoïque.

Au-dessus des roches volcaniques du Précambrien III, tufs et andésites, on relève les horizons suivants :

a. Dolomies brunes, plus ou moins lenticulaires et plissées, dans lesquelles des filons d'oligiste ont donné des amas de substitution.

b. Alternance de schistes gris et verts et de petits bancs gréseux d'un maximum de 300 m de puissance (en raison des plissotements, les épaisseurs sont difficiles à établir), montrant des phénomènes de slumping; sur le flanc sud de ce synclinal, c'est tout à fait à la base de ces schistes qu'a été trouvée une dalle à *Hyolithes* et rares trilobites qui, par comparaison avec la région de Bou-Kaïs à 40 km au Sud-Est, permet de situer cette dalle au niveau VII du Géorgien de l'Anti-Atlas [2]; les dolomies *a* doivent donc être considérées comme géorgiennes.

c. Schistes gris-vert, parfois brun-rouge, plus ou moins micacés, assez épais (environ 800 m).

b. Barre quartzitique, morphologiquement très importante (environ 500 m), dont certains bancs sont traversés de nombreux scolithes, et débutant par un horizon ferrugineux; cette barre, qui forme le Jbel Zerouk, le Jbel Aziza et le Jbel Tisoufra, est considérée comme appartenant au Caradoc, par analogie de faciès avec les formations ordoviciennes du Tafilalet.

e. Le cœur du synclinal est formé de schistes blancs ou roses, avec parfois de petits lits de quartzites, du Gothlandien, dans lesquels ont été reconnus [3] : *Monograptus concinnus*, *M. nudus*, *M. variabilis*, *M. halli*, du Llandovery supérieur-Tarannon, et, en un point, *M.* cf. *varians* du Ludlow inférieur. Les phtanites bleu-noir du Llandovery inférieur, si

abondants dans la dépression primaire du Tamlet, n'ont pas, jusqu'à présent, été retrouvés dans ce synclinal.

C'est dans les schites *c*, au point de coordonnées Lambert 763-187, 4, qu'ont été recueillies sur des dalles affleurant dans le lit même d'un petit cours d'eau, à un niveau difficile à repérer stratigraphiquement par suite du plissotement des couches, de très nombreuses empreintes de *Holograptus deani* Lapw. associés avec de rares *Didymograptus extensus* Hall et *Schizograptus quebecensis* Ruedemann. Ces graptolites permettent de ranger ces schistes verts dans le Skiddawien, zone 4 de Miss G. Elles.

Ce synclinal Zerrouk-Tisoufra devient donc l'une des rares régions du Haut Atlas où le Skiddawien a été reconnu paléontologiquement. Un autre *Didymograptus*, *D. murchisoni* Beck a en effet été recueilli [4], 500 km à l'Ouest, dans l'Ordovicien schisteux de l'Imini (massif ancien du Haut Atlas).

(1) G. Choubert, R. du Dresnay et J. Hindermeyer, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, Rabat, 1950, n° 76, p. 93-103.

(2) R. du Dresnay, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 364-366.

(3) J. Godfriaux-Delcroix, *Faune graptolitique gothlandienne de la région du Tamlet*, Diplom. Ét. Sup., Lille, juin 1957.

(4) G. H. Termier, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, 2, n° 69, 1950, p. 254, *pl.* CCXXXV, *fig.* 9-11.

(Service géologique du Maroc.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Généralisation de la méthode des « faciès granulométriques »* (1) *par extension de la notion d'*indice d'évolution. *Détermination de celui-ci.* Note (*) de **André Rivière**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'indice d'évolution (1), (2) apparaît aussi comme la pente des courbes de fréquence construites en coordonnées bilogarithmiques. Le choix *a priori* de cette pente comme « indice d'évolution » permet de généraliser la méthode. Construction pratique des courbes de fréquences en coordonnées bilogarithmiques.

J'ai montré antérieurement (1), (2) que la granulométrie des sédiments meubles est souvent représentable par une ou plusieurs fonctions de la forme $y = ax^N + b$ et j'ai indiqué différentes méthodes d'évaluation de l'indice d'évolution $n = N - 1$.

Dans les régions du spectre granulométrique pour lesquelles cette représentation est valable, la fonction dérivée correspondant à la courbe de fréquence normale, telle qu'elle serait construite en coordonnées arithmétiques est de la forme $y' = Nax^{(N-1)}$. Si nous construisons la courbe correspondante en coordonnées bilogarithmiques, on a

$$X = \log x; \qquad Y' = \log N + \log a + (N-1)\log x = (\log N + \log a) + (N-1)X.$$

Les termes entre parenthèses étant constants, la courbe représentative est une droite dont la pente $N - 1 = n$ est précisément égale à l'indice d'évolution (le module de l'échelle des pourcentages étant le même que celui de l'échelle des dimensions de particules). Un calcul analogue permet d'étendre ce résultat au cas limite, fréquent dans la nature, des granulométries « logarithmiques » pour lesquelles l'indice d'évolution qui, là encore, est la pente de la courbe de fréquence construite en coordonnées bilogarithmiques, est égal à -1.

Ces résultats conduisent à prendre comme *indice d'évolution* (1) non plus la puissance de x indiquée par les « courbes canoniques », mais plus simplement la *pente d'une courbe de fréquence normale construite en coordonnées bilogarithmiques.* Cette nouvelle définition, plus générale que la première, dont elle n'est d'ailleurs que l'extension, a le grand avantage d'être indépendante de toute hypothèse sur la forme de la fonction granulométrique.

L'expérience montre d'ailleurs que les courbes de fréquence construites en coordonnées bilogarithmiques sont fréquemment constituées par des segments rectilignes ou subrectilignes, séparés par des zones à forte courbure correspondant aux maximums réels des courbes de fréquence normales (en coordonnées arithmétiques) ou aux limites entre les stocks dont le mélange forme le sédiment étudié.

Il m'a paru utile d'indiquer les procédés de construction des courbes de fréquence en coordonnées bilogarithmiques, soit à partir des résultats

bruts de l'analyse, soit, mieux, à partir des courbes cumulatives en coordonnées semi-logarithmiques, courbes qui sont d'un usage courant.

1° *Construction à partir des résultats bruts de l'analyse.* — Les courbes obtenues seront, en fait des histogrammes bilogarithmiques. L'échelle granulométrique étant divisée en intervalles correspondant aux dimensions croissantes des particules $x_1, x_2, \ldots, x_n, x_{n+1}, \ldots$, nous appellerons $d_1, d_2, \ldots, d_n, d_{n+1}, \ldots$ les pourcentages granulométriques correspondant aux intervalles successifs. Pour chacun de ces intervalles, on calculera le rapport $R_n = d_n/(x_{n+1} - x_n)$. Sur le graphique, pour l'intervalle correspondant, on portera en abscisses $\log x_n$ et $\log x_{n+1}$ et, en ordonnées, pour le même intervalle $\log R_n$. En joignant les milieux du côté supérieur de chacun des rectangles ainsi construits, on obtiendra une courbe continue voisine de la courbe recherchée.

2° *Construction à partir de la courbe cumulative semi-logarithmique.* — La fonction granulométrique étant $y = f(x)$, la courbe cumulative semi-logarithmique est définie par $X = \log x$, $Y = y$. La pente P de la tangente en un point M de la courbe est

$$P = \frac{dY}{dX} = \frac{dy}{d \log x} = \frac{dy}{\dfrac{dx}{x} \log e}, \qquad \text{d'où} \qquad y' = \frac{dy}{dx} = \frac{P \log e}{x}$$

et, par suite $\log y' = \log P - \log x + \log (\log e)$.

Le dernier terme peut être négligé, car il est constant et ne ferait que décaler la courbe parallèlement à l'axe des ordonnées. La pente P se déterminera, suivant un procédé connu, en menant par l'origine une parallèle à la tangente au point M; elle coupera l'ordonnée d'abscisse 1 à une distance de l'axe des x dont la mesure, dans la même unité de longueur sera égale à la pente. Log P sera déterminé en grandeur et en signe sur l'échelle logarithmique des abscisses; $\log x$ n'est autre chose que l'abscisse du point M sur cette même échelle en prenant évidemment, comme origine des abscisses, le point correspondant à la dimension de particule prise comme unité (en principe 1 mm). En ajoutant ces deux segments en grandeur et en signe on obtiendra le point correspondant de la courbe de fréquence construite en coordonnées bilogarithmiques. Le travail graphique est simple et très rapide si l'on dispose d'un appareil à dessiner.

Les résultats obtenus ne peuvent être développés dans le cadre de cette Communication. Compte tenu des résultats antérieurs, j'indiquerai seulement que :

1° Les sédiments éluviaux non évolués dont la granulométrie est « linéaire » sont représentés par une courbe voisine d'une droite de pente nulle.

2° Les sédiments en cours d'évolution par transport dans un courant et déposés par excès de charge (faciès dit « parabolique »), sont représentés par des courbes voisines d'un segment de droite de pente descendante

vers les abscisses correspondant aux particules grossières et de coefficient angulaire compris entre 0 et — 1.

3° Les sédiments très évolués par transport dans un courant et déposés par excès de charge (faciès dit « logarithmique) sont représentés par une courbe voisine d'un segment de droite, descendante vers les abscisses correspondant aux particules grossières et de coefficient angulaire — 1.

4° Les sédiments très évolués, déposés par « décantation » (faciès dits « hyperboliques ») seront représentés par des courbes voisines d'une droite descendante vers les abscisses correspondant aux particules de grandes dimensions et de pente inférieure à — 1.

5° Les pentes positives ascendantes vers les abscisses correspondant aux particules grossières correspondent à des phénomènes de lévigation analogues à ceux que subissent les dépôts de pente (4).

(*) Séance du 21 mars 1960.

(1) A. Rivière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 2, 1952, p. 155.

(2) A. Rivière, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1389.

(3) L. R. Lafond, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 3, 1953, p. 175.

(4) L. R. Lafond, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 82.

OCÉANOGRAPHIE. — *Écoulement plan autour d'un cercle en présence d'une force de Coriolis de paramètre variant avec la latitude.* Note de M. **Bernard Saint-Guily**, transmise par M. Joseph Pérès.

La présence d'une force de Coriolis de paramètre variant avec la latitude agit d'une façon essentiellement différente sur les courants orientés vers l'Ouest ou vers l'Est. Elle donne naissance dans les seconds à des méandres et des tourbillons.

Dans un système tournant de coordonnées polaires (r, θ), les mouvements plans et permanents d'un fluide parfait incompressible, obéissent à l'équation

(1) $$\frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial}{\partial\theta}(\Delta\psi-\lambda)-\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial r}(\Delta\psi-\lambda)=0,$$

où ψ désigne la fonction de courant définie par

(2) $$u=\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta};\qquad v=-\frac{\partial\psi}{\partial r};$$

Δ le laplacien, u, v les composantes de la vitesse et λ le paramètre de Coriolis qui est (en première approximation) une fonction linéaire de la latitude.

Supposons l'équation (1) écrite avec des variables sans dimension. Désignons par c le rayon du cercle, a celui de la Terre, ω la vitesse angulaire de rotation, φ la latitude du centre du cercle et u_0 la vitesse du courant à l'infini. Dans ces conditions et dans l'hémisphère Nord (origine des θ à l'Est), λ s'écrit à une constante près

(3) $$\lambda=\gamma^2 r\sin\theta;\qquad \gamma^2=\frac{2\omega c^2\sin\varphi}{au_0};$$

γ est un paramètre sans dimension qui caractérise le mouvement. Par exemple pour $\omega=7{,}3.10^{-5}\ \mathrm{s}^{-1}$, $a=6{,}4.10^3$ km, $c=500$ km, $\varphi=45^\circ$ et $u_0=1\ \mathrm{m.s}^{-1}$, on a $\gamma=2$.

L'équation (1) équivaut à

(4) $$\Delta\psi+\Gamma(\psi)=\gamma^2 r\sin\theta,$$

où $\Gamma(\psi)$ est une fonction quelconque de ψ. La solution de (4) doit satisfaire à la condition de vitesse normale nulle sur la frontière C (ici le cercle); soit en désignant par s l'arc compté sur C :

(5) $$\left.\frac{\partial\psi}{\partial s}\right|_C=0\qquad\text{ou}\qquad \psi|_C=\mathrm{Cte}.$$

1. *Courants vers l'Ouest.* — Les courants orientés vers l'Ouest, faisant un angle β avec la direction Est-Ouest, sont représentés par une solution du système

(6) $$\Delta\psi-\frac{\gamma^2}{\cos\beta}\psi=\gamma^2 r\sin\theta;\qquad \psi|_{r=1}=0;$$

qui pour $\gamma = 0$ redonne la solution classique. Cette solution s'écrit

$$(7)\quad \psi = -\sin\theta\cos\beta\left\{r - \frac{K_1\left(\frac{\gamma r}{\sqrt{\cos\beta}}\right)}{K_1\left(\frac{\gamma}{\sqrt{\cos\beta}}\right)}\right\} + \cos\theta\sin\beta\left\{\frac{I_1\left(\frac{\gamma r}{\sqrt{\cos\beta}}\right)}{I_1\left(\frac{\gamma}{\sqrt{\cos\beta}}\right)} - \frac{K_1\left(\frac{\gamma r}{\sqrt{\cos\beta}}\right)}{K_1\left(\frac{\gamma}{\sqrt{\cos\beta}}\right)}\right\},$$

où I_1 et K_1 désignent les fonctions de Bessel modifiées de première et de seconde espèce d'ordre 1. Loin du cercle on a un courant qui tend vers l'infini. Si $\gamma \to 0$, $\psi \to -[r - (1/r)]\sin(\theta - \beta)$. La solution (7) représente bien un écoulement vers l'Ouest autour d'un cercle ou le long d'une courbe présentant un relief en demi-cercle. La variation du paramètre de Coriolis avec la latitude a pour effet de resserrer les lignes de courant loin du cercle (et aussi en son voisinage immédiat) et de les orienter, à l'infini, vers le Nord ou vers le Sud. Quand l'angle β est nul les lignes de courant sont symétriques par rapport aux deux axes $\theta = 0$, π et $\theta = \pm\pi/2$.

2. *Courants vers l'Est.* — Les courants orientés vers l'Est, faisant un angle β avec la direction Ouest-Est, sont représentés par une solution du système

$$(8)\qquad \Delta\psi + \frac{\gamma^2}{\cos\beta}\psi = \gamma^2 r\sin\theta; \qquad \psi|_{r=1} = 0;$$

qui pour $\gamma = 0$ redonne la solution classique. En désignant par J_1 et Y_1 les fonctions de Bessel de première et de seconde espèce d'ordre 1, cette solution s'écrit

$$(9)\quad \psi = \sin\theta\cos\beta\left\{r - \frac{Y_1\left(\frac{\gamma r}{\sqrt{\cos\beta}}\right)}{Y_1\left(\frac{\gamma}{\sqrt{\cos\beta}}\right)}\right\} - \cos\theta\sin\beta\left\{\frac{J_1\left(\frac{\gamma r}{\sqrt{\cos\beta}}\right)}{J_1\left(\frac{\gamma}{\sqrt{\cos\beta}}\right)} - \frac{Y_1\left(\frac{\gamma r}{\sqrt{\cos\beta}}\right)}{Y_1\left(\frac{\gamma}{\sqrt{\cos\beta}}\right)}\right\}.$$

Il faut bien entendu exclure les valeurs propres du système (8), c'est-à-dire ajouter les conditions

$$(10)\qquad Y_1\left(\frac{\gamma}{\sqrt{\cos\beta}}\right) \neq 0; \qquad J_1\left(\frac{\gamma}{\sqrt{\cos\beta}}\right) \neq 0.$$

Loin du cercle le courant reste fini. Si $\gamma \to 0$, $\psi \to [r - (1/r)]\sin(\theta - \beta)$. La solution (9) représente bien un écoulement vers l'Est autour d'un cercle ou le long d'une courbe présentant un relief en demi-cercle. L'action de la variation du paramètre de Coriolis avec la latitude se traduit ici par l'existence de méandres et de tourbillons qui s'amortissent loin du cercle et l'orientation des lignes de courant, à l'infini, dans la direction Ouest-Est. La longueur d'onde des ondulations est, pour a, ω, φ donnés, proportionnelle à la racine carrée de la vitesse u_0; elle ne dépend pas du rayon du cercle. Quand l'angle β est nul, les lignes de courant sont symétriques par rapport aux deux axes $\theta = 0$, π et $\theta = \pm\pi/2$.

Ces résultats confirment ceux obtenus par ailleurs [1].

[1] B. SAINT-GUILY, *Bull. Inst. Océanogr.*, n° 1108, 1957.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide gibberellique sur des embryons dormants d'*Evonymus europæus *cultivés* in vitro. Note de M[lles] **Camille Bulard** et **Jeannine Monin**, transmise par M. Henri Gaussen.

La dormance des graines d'*Evonymus europæus* aurait essentiellement son origine dans l'embryon lui-même (1). Nous avons voulu le vérifier en cultivant des embryons *in vitro*, en même temps que nous avons essayé de préciser le rôle qui doit être plus spécialement attribué aux cotylédons dans cette dormance embryonnaire.

Par ailleurs, nous avons cherché à savoir si l'acide gibberellique, capable d'éliminer certaines dormances psychrolabiles, est susceptible de s'opposer à celle-ci, qui, d'après Nikolaeva (2), nécessiterait pour être levée deux stratifications successives : l'une entre 15 et 20°, l'autre à basse température.

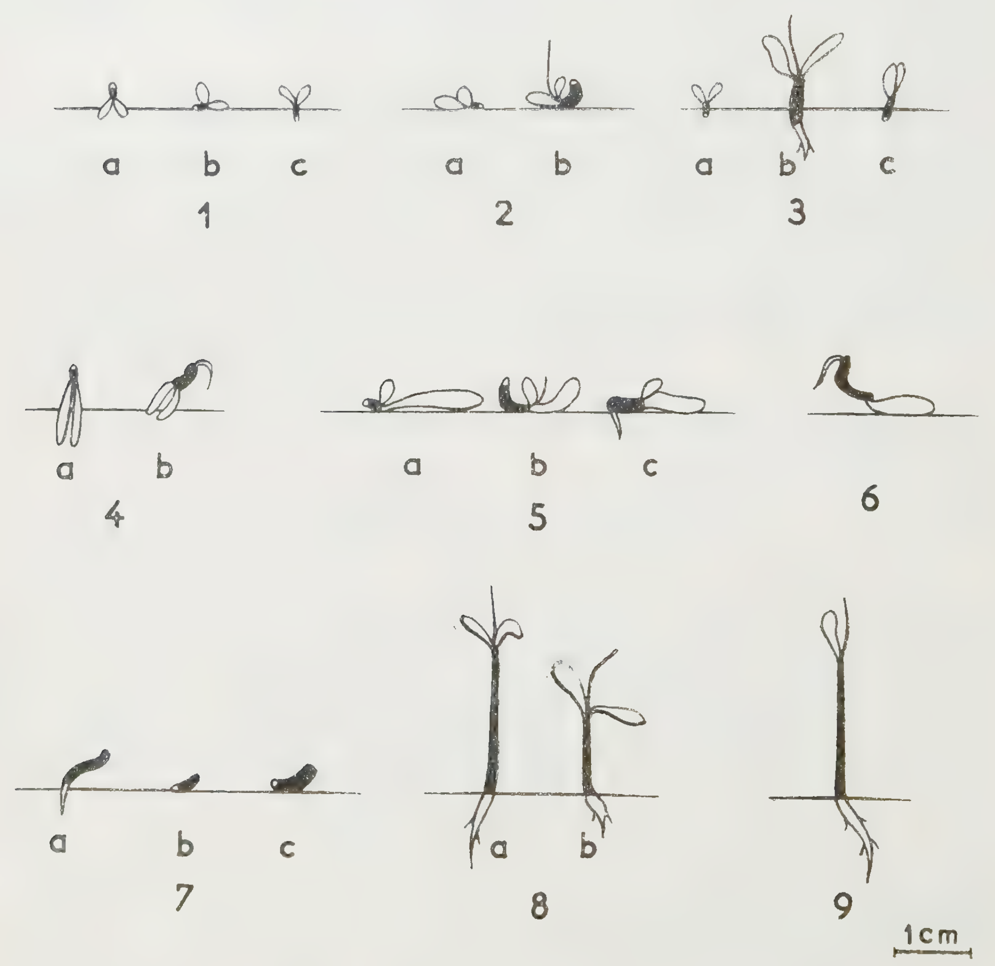


Fig. 1. — Différentes modalités de culture des embryons intacts.
Fig. 2 à 9. — Aspect des plantules après 1 mois de culture (références dans le texte).

A partir de graines, récoltées sur les arbustes au moment de leur dissémination, nous avons donc réalisé des cultures aseptiques d'embryons isolés, pourvus ou non de leurs cotylédons.

Une solution de Knop diluée de moitié, additionnée des oligoéléments de la solution de Heller [3], de 30 g/l de glucose, 8 g/l de gélose, 0,1 mg/l de pyridoxine, aneurine, et acide nicotinique constitue le milieu nutritif auquel est éventuellement ajouté 1 mg/l d'acide gibberellique [4].

Les cultures, maintenues 2 mois à 24° et à l'obscurité, ne présentent plus de symptôme de croissance après 1 mois.

Les résultats ont été les suivants :

1. *En l'absence d'acide gibberellique. — Les embryons isolés* ne présentent, dans la très grande majorité des cas, pratiquement aucune croissance (*fig.* 2 *a*, 3 *a*, 3 *c*), et l'on ne décèle à vrai dire en fin de culture que peu de différences avec leurs dimensions d'origine (*fig.* 1 *b*, 1 *c*). Exceptionnellement cependant, 1 embryon sur 20 peut donner une plantule dont l'hypocotyle reste toujours court et renflé (*fig.* 2 *b*, 3 *b*).

Les embryons dépourvus de leurs cotylédons ne montrent aucune croissance nette.

2. *En présence d'acide gibberellique. — La croissance est toujours très réduite et les plantules ont un aspect généralement anormal* (l'hypocotyle est court et renflé, et la radicule s'allonge rarement) toutes les fois que l'un ou les deux cotylédons de l'embryon sont imbibés par le milieu de culture (modalités de culture des figures 1 *a*, 1 *b*), ou encore lorsque les cotylédons sont supprimés.

Pour un embryon intact, la croissance est particulièrement faible lorsque les deux cotylédons plongent dans le milieu (*fig.* 4), alors qu'elle devient un peu plus forte lorsqu'un seul cotylédon repose à la surface de celui-ci (*fig.* 5). Enfin, la suppression de l'un ou des deux cotylédons peut entraîner une légère amélioration, essentiellement en ce qu concerne l'allongement de l'hypocotyle (*fig.* 6, 7).

C'est ce que montre le tableau suivant où la répartition des plantules des différents lots expérimentaux est figurée selon leur mode de croissance (20 plantules par lot expérimental).

		Organes, autres que les cotylédons, intéressés par la croissance.	
	0.	Hypocotyle et éventuellement épicotyle pour 1, 2, 3.	Hypocotyle et radicule et éventuellement épicotyle pour 1, 2, 3.
1. Embryon intact (Position *fig* 1 *a*)	14 (*fig.* 4 *a*)	4	2 (*fig.* 4 *b*)
2. Embryon intact (Position *fig.* 1 *b*)	10 (*fig.* 5 *a*)	8 (*fig.* 5 *b*)	2 (*fig.* 5 *c*)
3. Embryon amputé d'un cotylédon (Position *fig.* 1 *b*)	2	14	4 (*fig.* 6)
4. Embryon sans cotylédons	2	12 (*fig.* 7 *b*, 7 *c*)	6 (*fig.* 7 *b*)

La croissance est beaucoup plus importante, et les embryons manifestent des éveils de dormance nettement plus accusés, lorsqu'aucun contact n'a pu s'établir entre les cotylédons et le milieu de culture (modalité de culture de la figure 1 *c*).

La majorité des plantules (16/20) allongent à la fois racine, hypocotyle et épicotyle. Leur aspect après 1 mois est schématisé dans les figures 8 *a* (pour 12 d'entre elles) et 8 *b* (pour les quatre autres).

Seules 4/20 des plantules ont une croissance limitée à l'hypocotyle. Notons que la croissance n'est apparemment pas modifiée par la suppression d'un cotylédon (*fig.* 9).

Les résultats de nos recherches permettent de confirmer l'existence d'une *dormance embryonnaire* chez *Evonymus europæus* et d'en préciser quelques particularités. Les cotylédons, qui ne sont pas les seuls responsables de celle-ci, participent cependant à son contrôle d'une manière importante. C'est ainsi que l'imbibition de ces cotylédons fait passer l'embryon d'un « état de dormance » susceptible d'être éliminé avec 1 mg/l d'acide gibberellique, à un autre « état de dormance », cette fois si accusé, que la mêms dose d'acide gibberellique ne permet plus que des éveils sporadiques et incomplets. *La libération d'inhibiteurs au niveau des cotylédons imbibés est donc très vraisemblable.*

En revanche, la participation éventuelle, dans la dormance de l'embryon, de cotylédons qui ne se sont pas trouvés imbibés, reste obscure. Leur influence inhibitrice, si même elle existe, serait alors beaucoup plus faible, et pourrait, au moins dans certains cas (mode de culture de la figure 1 *c*), être annihilée par l'influence antagoniste de l'acide gibberellique. Ainsi une influence favorisante, qui est celle habituellement dévolue à des cotylédons d'embryons non dormants, serait finalement seule décelable. Nous nous proposons de vérifier ultérieurement la part d'hypothèses de cette interprétation.

(1) *U. S. Depart. of Agriculture*, Publication n° 654, 1948.

(2) M. G. Nikolaeva, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 111, n° 6, 1956, p. 1371-1374.

(3) R. Heller, *Thèse*, Paris, 1953.

(4) L'acide gibberellique nous a été fourni par les Établissements Lilly et Co, Indianapolis.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Dijon.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'un xyloside de la lutéoline chez l'Adonis vernalis L.* Note de M. **René-Raymond Paris**, présentée par M. René Fabre.

Des sommités fleuries d'*Adonis vernalis* a été isolé un hétéroside flavonique, difficilement dédoublable par les acides et fournissant par hydrolyse du *d*-xylose et une génine identifiée à la 3'.4'.5.7-tétrahydroxyflavone ou lutéoline.

Avec J. P. Viejo en 1955 [1] nous avons montré, à l'aide de la chromatographie sur papier, l'existence de dérivés flavoniques chez l'*Adonis vernalis*, l'un de ceux-ci ayant un R_f voisin de 0,50 (papier Durieux n° 122, mélange de Partridge, technique ascendante à 20°). A l'aide de divers échantillons provenant de France et de Yougoslavie, nous avons continué l'étude de ce flavonoïde qui se rencontre dans les tiges, les fleurs et les feuilles, ces dernières, surtout à l'état jeune, paraissant les plus riches en flavones (quelques essais poursuivis avec *Adonis æstivalis* ont également mis en évidence des pigments flavoniques mais de R_f plus faible). L'obtention d'un hétéroside à l'état pur est assez laborieux et les rendements sont faibles. L'épuisement successif des sommités fleuries dans un appareil de Soxhlet par l'éther de pétrole, le chloroforme, l'éther, l'acétate d'éthyle, l'acétone, le méthanol montre que les flavones de l'*Adonis* sont peu solubles dans les solvants organiques : la réaction de la cyanidine (avec le magnésium en milieu chlorhydrique) n'est positive qu'à partir de l'acétate d'éthyle et de l'acétone; la concentration de ces solvants fournit des dépôts peu riches en flavonoïdes, la purification de ceux-ci est difficile par suite de la présence d'assez fortes quantités d'adonitol (F 104°). La séparation des flavones a donc été tentée à partir des extraits méthanoliques. Ces extraits, évaporés à sec, sont repris par l'eau bouillante et dégraissés par l'éther. Les solutions aqueuses ne donnant pas de précipité, même après séjour prolongé au réfrigérateur, sont épuisées à plusieurs reprises par l'acétate d'éthyle, qui n'enlève que des traces de dérivés flavoniques, puis par l'acétate d'éthyle additionné de 10 % de méthanol. Par concentration des liqueurs éthéro-acétiques est obtenue une poudre blanc jaunâtre, qui est recristallisée dans l'alcool à 30°. On peut aussi passer la solution aqueuse sur une colonne d'Amberlite IRC 50 ou mieux de magnésol. Après lavage à l'eau, la colonne est éluée avec du méthanol, celui-ci est évaporé, le résidu est repris par l'acétate d'éthyle contenant 10 % de méthanol, le rendement en produit purifié est inférieur à 1 ‰. Ce dernier se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanc jaunâtre sans odeur ni saveur, de F 275° (bloc Maquenne). Elle est insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther, peu soluble dans l'eau, l'acétate d'éthyle, l'acétone, soluble dans l'éthanol et le méthanol. En chromatographie ascendante à $20° \pm 1$, sur papier d'Arches n° 302, le R_f

est de 0,48 avec le butanol acétique de Partridge, et de 0,24 avec le mélange : alcool isoamylique, hexane, acide acétique et eau (3-1-3-3).

En solution alcoolique à 1 pour 50 000, le spectre ultraviolet, présente deux maximums à 270 et 345 mμ et un minimum à 285 mμ. Il s'agit d'un hétéroside : la solution devient faiblement réductrice après ébullition prolongée avec un acide minéral. Les réactions colorées sont celles d'une flavone : colorations rouge orangé avec le magnésium en milieu chlorhydrique, jaune avec le chlorure d'aluminium, le trichlorure d'antimoine, l'oxychlorure de zirconium, fluorescence brune en lumière ultraviolette, teinte jaune vif avec l'ammoniaque et jaune foncé avec la potasse.

Cet hétéroside est très difficilement dédoublé par les acides et, en 1958, Hörhammer ([2]) a signalé l'*Adonis vernalis* parmi les plantes renfermant des hétérosides flavoniques peu hydrolysables. Par action de l'acide sulfurique normal, pendant 8 h au bain-marie bouillant, ont été obtenus quelques centigrammes de génine à partir de 0,70 g d'hétéroside. Celle-ci de couleur jaune foncé, recristallisée dans l'alcool à 40° a un point de fusion instantané de 320° (bloc Maquenne).

Cette substance est soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle, insoluble dans l'eau; en chromatographie ascendante à 20° ± 1, sur papier d'Arches n° 302, elle présente un R_f de 0,88 avec le butanol acétique, de 0,80 avec le mélange d'isopentanol, hexane, acide acétique et eau (3-1-3-3) et 0,68 avec l'acide acétique à 60 %. Le spectre ultraviolet, effectué sur une solution alcoolique à 1 pour 50 000, montre l'existence de deux maximums à 270 et 355 mμ et un minimum à 300 mμ. Cette génine ne présente ni les réactions des flavanones (pas de coloration violette avec le borohydrure de potassium) ni celle des flavonols (pas de fluorescence jaune avec les vapeurs d'ammoniaque) il s'agit d'une flavone (coloration orangée avec le magnésium chlorhydrique, fluorescence brune en lumière ultraviolette, teinte jaune avec le trichlorure d'antimoine) qui, d'après son point de fusion, son spectre ultraviolet, les valeurs de R_f dans différents solvants, a été identifiée à la lutéoline authentique préparée par nous ([3]) à partir de la Gaude (*Reseda luteola*).

La liqueur d'hydrolyse, neutralisée par le carbonate de baryum, est légèrement réductrice; elle donne une coloration verte avec le réactif de Bial (orcinol chlorhydrique et perchlorure de fer) indiquant la présence d'un pentose. En chromatographie sur papier (Arches 301) le sucre d'hydrolyse migre de la même façon que le xylose [solvants : butanol, pyridine, eau (6-4-3) et butanol-acide acétique-eau (4-1-5) révélateur : phosphate d'aniline]. Avec le chlorhydrate de phénylhydrazine, au bain-marie bouillant, on obtient par refroidissement un précipité présentant les caractères de la xylosazone.

Le flavonoside de l'*Adonis vernalis* serait donc un xyloside de la lutéoline; pour cet hétéroside, qui semble nouveau, est proposé le nom de verna-

loside. Ce dernier est à ajouter à la liste déjà longue des flavonosides difficilement hydrolysables : vitexoside, scoparoside, aphloioside, orientoside, cytisoside.

(1) R. R. PARIS et J. P. VIEJO, *Annal. Pharm. fr.*, 13, 1955, p. 359.
(2) L. NÖRHAMMER, H. WAGNER et F. GLOGGENGIESER, *Archiv. Pharm.*, 291, n° 63, 1958, p. 126.
(3) R. R. PARIS, *Annal. Pharm. fr.*, 13, 1958, p. 485.

(Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Matière médicale.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Réponses observées dans le centre médian du thalamus chez le Chat éveillé, libre, porteur d'électrodes à demeure.* Note (*) de Mme **Denise Albe-Fessard**, MM. **Jean Massion** et **Michel Meulders**, transmise par M. Robert Courrier.

Les réponses du centre médian à des stimulations somatiques observées par l'un de nous, chez l'animal anesthésié au chloralose (1), ont été retrouvées chez l'animal non anesthésié, opéré sous éther, puis immobilisé au flaxédil après réveil (2). Ces dernières réponses étant d'amplitude réduite par rapport à celles de l'animal sous chloralose, on pouvait se demander si cette réduction d'amplitude n'était pas, au moins partiellement, provoquée par l'effet d'occlusion des nombreux influx afférents engendrés

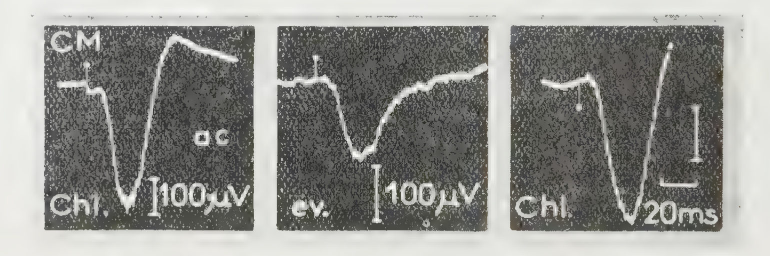


Fig. 1. — Potentiels évoqués dans le centre médian par la stimulation électrique du membre antérieur contralatéral (ac) chez un chat portant une électrode à demeure. *A gauche*, au moment où l'électrode vient d'être placée (chl-anesthésie au chloralose). *Au milieu*, même chat éveillé (ev.), deux jours plus tard. *A droite*, immédiatement après une nouvelle anesthésie au chloralose.

par la contention dans l'appareil de Horsley-Clarke malgré les anesthésies locales pratiquées. Il était donc intéressant d'étudier ces réponses chez des animaux éveillés, libres, porteurs d'électrodes à demeure.

Nous avons pratiqué ces observations sur quatre chats. Ces animaux étaient d'abord munis, sous la peau de leurs pattes antérieures, de deux induits de petites dimensions dont les fils de sortie étaient placés directement sur le nerf. Cette méthode, empruntée à Djourno et Kayser (3), nous a permis de stimuler les animaux par simple approche d'un inducteur et sans opérer sur eux de contrainte ou contention d'aucune sorte. Le stimulus était ménagé mais devait être cependant suffisant pour susciter des activités évoquées. Il provoquait une légère flexion du membre qui ne semblait pas incommoder l'animal. Les électrodes sont du type bipolaire concentrique de 0,5 mm de diamètre extérieur, isolées jusqu'à la pointe, fixées à l'os et à un bouchon de connexions selon la technique décrite pour le Rat par Libouban et Aléonard (4). Elles sont descendues sous contrôle stéréotaxique, le chat étant anesthésié au chloralose.

La réponse du centre médian recueillie au moment de l'opération à la suite d'une stimulation par l'inducteur déjà placé est visible dans la figure 1 (tracé de gauche). Le même chat a été ensuite laissé au repos pendant deux jours complets afin qu'aucun résidu de l'anesthésique ne subsiste. Nous avions vérifié par ailleurs sur des animaux en expérience aiguë qu'une injection de chloralose à la dose anesthésique utilisée ne laissait aucune trace lorsqu'elle était pratiquée 24 h auparavant. Des enregistrements de l'activité du centre médian de ce chat ont pu alors être pris, l'animal étant complètement éveillé et libre. La même stimulation électrique était utilisée (*fig.* 1, tracé du milieu), ou bien la stimulation naturelle,

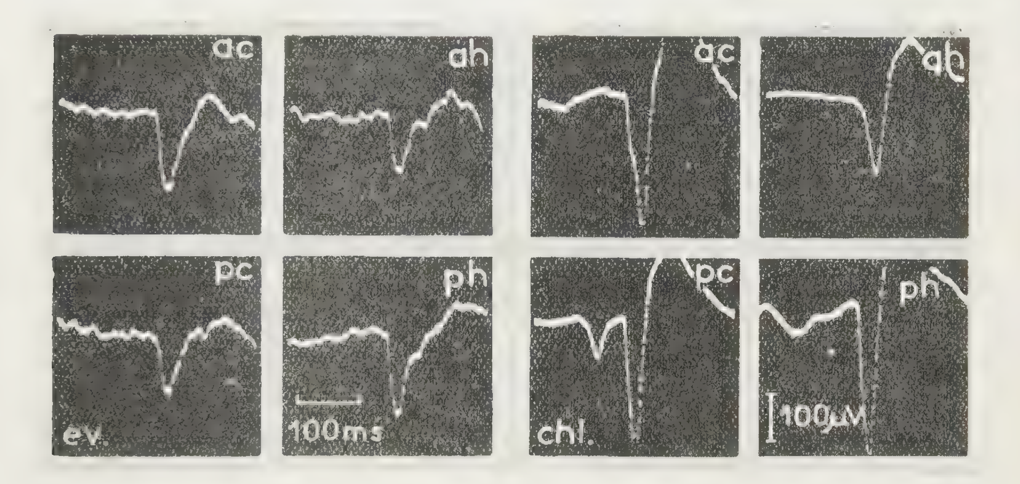


Fig. 2. — Enregistrement des réponses évoquées dans le centre médian par des pressions brusques appliquées sur les membres antérieurs contra- et homolatéraux (ac, ah) et postérieurs (pc, ph); ev., chat éveillé, libre; chl., même chat ayant reçu une injection de chloralose.

pression brève de la peau d'un membre quelconque (*fig.* 2, tracés de gauche). Nous avons dans les deux cas observé des réponses dont l'amplitude était de 150 à 200 μV, et qui paraissent assez peu fatigables; les stimulations pouvant être répétées à la fréquence de 1 toutes les 3 s sans diminution nette de l'amplitude.

La baisse notable d'amplitude, chez l'animal éveillé, dépendait-elle d'une lésion de la structure par l'électrode ou de la disparition d'un effet spécifique du chloralose ? Il suffisait pour répondre à cette question d'injecter de nouveau du chloralose à ce même chat (injection intraveineuse de 8 cg/kg). Dans ces conditions, nous avons immédiatement vu reparaître des réponses de grande amplitude, aussi bien lors des stimulations électriques des membres que lors de stimulations naturelles (*fig.* 1 et 2, parties situées à droite).

En conclusion, nous pouvons affirmer que le système de projection que nous avions décrit au niveau du centre médian en utilisant l'anesthésie

au chloralose existe chez l'animal non anesthésié, ne subissant aucune contention. Les réponses qu'on peut observer dans ces conditions chez l'animal bien éveillé subissent un accroissement d'amplitude de l'ordre du simple au double lors de l'injection de chloralose (comme chez l'animal sous flaxédil).

Les tracés de la figure 2 illustrent en outre le fait que les propriétés de convergence sont bien des propriétés fondamentales et naturelles du système de projection que nous étudions, et non une anomalie créée par des conditions spéciales d'anesthésie.

(*) Séance du 11 avril 1960.

(1) D. Albe-Fessard et A. Rougeul, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, 10, 1958, p. 131.

(2) D. Albe-Fessard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2618.

(3) A. Djourno et D. Kayser, *J. Radiologie*, 36, 1955, p. 117.

(4) S. Libouban et P. Aléonard, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 1960 (sous presse).

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *La perception des odeurs chez* Calotermes flavicollis. Note de M. **Henri Verron**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans la recherche des organes sensoriels impliqués dans la perception des odeurs chez *Calotermes flavicollis* un certain nombre d'expériences ont été faites.

L'ablation des antennes ou des palpes (maxillaires ou labiaux) ne supprime pas l'interattraction et n'empêche pas l'animal de réagir à l'odeur de ses congénères. On peut donc dire que si les antennes ou les palpes interviennent dans la perception des odeurs ils ne semblent pas être les seuls.

On pouvait penser à la possibilité d'une perception des stimulus olfactifs par l'intermédiaire des poils sensoriels (sensilles) disséminés à la surface du corps de l'animal. Cette éventualité a été écartée à la suite de plusieurs expériences et en tenant compte de certaines constatations.

Il fallait donc rechercher si un autre mode de perception n'intervenait pas. L'absence de tout indice relatif à une localisation des récepteurs olfactifs et certains faits remarqués au cours d'expériences et d'observations nous ont amené à envisager une stimulation possible du système nerveux par l'intermédiaire des voies respiratoires. Cette idée, déjà suggérée par Portier [1] n'a, cependant, pas été démontrée par cet auteur.

Les expériences faites sur *Calotermes flavicollis* semblent apporter un début de vérification de cette hypothèse.

On sait que dans les conditions normales d'expérimentation [2] la réactivité d'une larve à l'égard de 10 individus de la même caste est très forte. Si l'on refait la même expérience en milieu oxygéné, la réactivité devient nulle.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus. L'expérimentation a porté sur deux groupes de 10 sujets réacteurs. Elle est suffisamment significative pour montrer la perturbation provoquée par la présence d'oxygène sur le comportement olfactif des Termites.

	Groupe attractif de 10 larves.	
	Normal.	O_2.
20 réacteurs larves....................	120	65

On peut donc admettre que l'inhibition de la réactivité constatée dans ces conditions expérimentales est due à l'action de l'oxygène. Ce gaz, en provoquant la fermeture des stigmates, supprimerait la ventilation à l'intérieur du système trachéen.

Il semble donc bien que la perception des odeurs se fasse, chez le Termite, par l'intermédiaire des voies respiratoires.

Un montage de la paroi abdominale ventrale d'une larve dans de la gélatine glycérinée après coloration au glychémalun permet de constater la continuité des trachées jusqu'au voisinage des ganglions nerveux de la chaîne ventrale.

Il est donc possible que l'excitation du système nerveux par les stimulus olfactifs se fasse à ce niveau. Mais le processus même d'une telle excitation resterait à trouver.

Des travaux sont en cours pour rechercher l'existence éventuelle de récepteurs sensoriels au niveau des trachées.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 379.

(2) H. Verron, *Insectes sociaux*, 4, n° 1, 1957.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude de la teneur en iode ^{127}I de la thyroïde et du plasma chez deux espèces de Columbidés, le Pigeon Ramier* (Columba Palumbus) *et le Pigeon domestique* (Columba Livia *var.* domestica). Note de Mme **Françoise Poivilliers-de la Quérière**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La thyroïde du Pigeon domestique est environ 50 fois moins riche en iode que celle du Pigeon Ramier. Pendant la captivité, la thyroïde des Palombes s'enrichit en iode, mais aucune modification n'a été observée chez les Pigeons domestiques. L'iodémie et l'iode organique plasmatique des deux espèces sont de même ordre.

Il peut exister chez les oiseaux, au sein d'une même famille, des espèces sédentaires, sauvages ou domestiques, et d'autres présentant toute une gamme d'activités migratoires d'intensités variables. Afin de préciser le rôle éventuel de la thyroïde dans le comportement migratoire, nous comparons le fonctionnement thyroïdien de deux espèces de Columbidés, le Pigeon domestique et le Pigeon Ramier, dont une variété, dite « Palombe » effectue des migrations de grande amplitude, tandis que l'autre, rencontrée l'hiver dans la région parisienne, est sédentaire ou erratique. Nous présentons ici les résultats relatifs aux dosages d'iode thyroïdien et plasmatique de ces deux espèces.

Méthodes. — Les Palombes ont été prises dans les palombières du Pays Basque, lors de leur migration d'automne [1]; les Pigeons Ramiers sédentaires ont été capturés dans la région parisienne et les Pigeons domestiques proviennent d'élevages des environs de Paris. Les oiseaux ont été sacrifiés, soit presque immédiatement après leur capture, soit après des durées variables de captivité. Dans ce dernier cas, ils vivent en toutes saisons, dans une volière en plein air; ils reçoivent un régime identique : maïs, blé, orge, chènevis, millet, salade et eau à volonté. Des échantillons de sang de 2 à 3 ml sont obtenus par ponction de la veine humérale : les fractions organique et inorganique du plasma et de la thyroïde sont séparées par l'acide trichloracétique et l'iode est dosé par la méthode catalytique [2].

Résultats et discussion. — L'examen du tableau montre une différence très nette entre la teneur en iode thyroïdien de *Columba Palumbus* et celle de *Columba livia* : la valeur moyenne, exprimée en microgrammes pour 100 mg de glande et 100 g de poids corporel, est égale à $31,2 \pm 4,2$ pour le Pigeon Ramier sédentaire, à $67,0 \pm 7,6$ pour la Palombe migratrice, et à $1,10 \pm 0,13$ pour le Pigeon domestique. Malgré cette grande différence des teneurs en iode, le poids des glandes est de même ordre dans les deux espèces : Ramiers, 9,2 mg/100 g de poids corporel, Palombes 11,3 et Pigeons domestiques 11,7. Au cours de la captivité, l'iode thyroïdien

Date du sacrifice.	Durée de captivité.	Nombre. ♂	Nombre. ♀	Iode thyroïdien. Glande totale (µg). ♂	♀	µg/100 mg de glande. ♂	♀	µg/100 mg de glande/100 g poids corporel. ♂	♀
Pigeons Ramiers sédentaires.									
Juillet 1956	4 mois	6	1	51,9	4,0	141,2	13,3	36,6	3,7
				Moyenne : 45,0 ± 5,1 (*)		Moyenne : 122,7 ± 13,5		Moyenne : 31,9 ± 4,2	
Palombes migratrices.									
Octobre 1957	8 jours	9	4	113,2	53,6	257,0	158,0	62,1	26,1
Avril 1958	6 mois	3	3	167,0	87,0	225,4	179,0	57,6	39,4
Novembre 1958 ...	13 »	1	3	250,0	216,0	388,0	422,0	99,7	100,7
» »	1 »	2	1	43,3	38,4	76,7	89,9	17,7	21,4
Avril 1959	6 »	2	5	238,0	149,5	652,4	358,8	177,2	94,1
		Total : 17	16	Moyenne : 121,9 ± 11,9		Moyenne : 325,2 ± 43,5		Moyenne : 67,03 ± 7,66	
Pigeons domestiques.									
Variable	2 mois à 2 ans	9	3	1,84	0,907	3,16	0,815	1,38	0,203
				Moyenne : 1,61 ± 0,17		Moyenne : 2,57 ± 0,29		Moyenne : 1,1 ± 0,13	

(*) ± erreur standard de la moyenne.

de la Palombe augmente sensiblement, mais celui du Pigeon domestique ne se modifie pas.

A l'intérieur d'une même espèce, il semble en outre que la teneur en iode thyroïdien des mâles soit supérieure à celle des femelles.

Enfin les valeurs moyennes de l'iodémie et de l'iode organique plasmatique ne sont pas significativement différentes : l'iodémie étant égale à 4,04 ± 0,58 µg pour 100 g de plasma, 3,40 ± 0,45 et 3,76 ± 0,32 respectivement pour les Ramiers sédentaires, les Palombes et les Pigeons domestiques, tandis que les valeurs de l'iode organique plasmatique sont 1,61 ± 0,19, 1,17 ± 0,14, 1,98 ± 0,25.

Les données relatives à l'iode thyroïdien des oiseaux sont peu nombreuses. Selon Cameron [3], la teneur moyenne en iode de la thyroïde du Pigeon domestique est égale à 127 µg pour 100 mg de glande. Pour le Poulet, la moyenne varie de 105 à 220 selon les auteurs [4], [5], [6]; pour le Canard, elle est égale à 200 [4] et pour l'Oie à 143 [6]. Ces chiffres sont donc très supérieurs à ceux déterminés chez nos Pigeons domestiques, mais de même ordre que ceux obtenus chez le Ramier sédentaire (123 µg) et notablement inférieurs à ceux trouvés chez la Palombe (325 µg). Tout ces résultats ont été obtenus à l'aide de techniques diverses. En outre, il est fréquent, dans les élevages, d'ajouter à l'alimentation une certaine

quantité de farine de poisson très riche en iode; or on sait l'influence de la teneur en iode du régime sur le contenu iodé de la thyroïde; ceci peut, peut-être, expliquer les résultats différents de plusieurs auteurs pour des oiseaux d'une même espèce (Pigeon ou Poulet).

Afin d'interpréter la différence des teneurs en iode thyroïdien des espèces que nous étudions, et qui sont soumises au même régime alimentaire, nous envisageons l'hypothèse suivante : l'absorption de l'iode alimentaire, sa fixation dans la thyroïde, la sécrétion d'hormone, l'élimination iodée rénale et fécale, ayant des intensités différentes chez les deux espèces, pourraient expliquer le pouvoir de rétention de l'iode beaucoup plus important chez le Ramier que chez le Pigeon domestique. Peut-être s'agit-il d'un caractère spécifique ?

Enfin l'augmentation de l'iode thyroïdien de la Palombe en captivité, en relation avec une activité générale diminuée et une nourriture abondante et homogène, ne reflète-t-elle pas, en partie, ce qui pourrait avoir lieu dans la Nature ? Il est possible, en effet, que, avant la migration, les Palombes effectuent un stockage d'iode thyroïdien, afin de permettre plus tard, au cours des grands déplacements, une sécrétion accrue d'hormone thyroïdienne en relation avec d'importantes exigences métaboliques. En faveur de cette hypothèse, nous avons noté, en novembre, une teneur en iode beaucoup plus élevée chez des oiseaux en captivité depuis un an que chez ceux nouvellement capturés, comme si les premiers n'avaient pu utiliser la réserve d'iode faite en prévision d'une éventuelle migration.

Signalons enfin, que nos résultats relatifs à l'iode plasmatique sont de même ordre que ceux d'autres auteurs : l'iodémie du Pigeon est égale à 4,2 μg % (7); l'iode organique plasmatique varie de 1,10 à 3,30 chez le Poulet (8), (9), (10), (11); de 1,17 à 1,49 chez le Canard Pékin (11).

(1) M. Barriety nous a procuré ces palombes.
(2) F. Lachiver, *Thèse*, Paris, 1954.
(3) A. T. Cameron, *J. Biol. Chem.*, 16, 1913-1914, p. 465.
(4) A. C. Chaudhuri, *Brit. J. Exp. Biol.*, 5, 1928, p. 366.
(5) J. Cruickshank, *Bioch. J.*, 23, 1929, p. 1044.
(6) J. Wolff et J. L. Chaikoff, *Endocrinology*, 41, 1947, p. 295.
(7) E. L. Clarke et E. M. Boyd, *J. Biol. Chem.*, 135, 1940, p. 691.
(8) H. Bumgardner et C. S. Shaffner, *Poultry Sc. U. S. A.*, 36, 1957, p. 203.
(9) S. Katsh et E. Windsor, *Science*, 121, 1955, p. 897.
(10) W. J. Mellen et L. B. Hardy, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 547.
(11) A. Taurog et J. L. Chaikoff, *J. Biol. Chem.*, 163, 1946, p. 1313.

(Laboratoire de Physiologie générale du Muséum National d'Histoire naturelle, Paris et Centre d'Études et de Recherches scientifiques de Biarritz.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Modifications hypophysaires au cours du cycle annuel chez le Canard Pékin ♂.* Note de MM. **Marc Herlant**, **Jacques Benoit**, Mme **Andrée Tixier-Vidal** et M. **Ivan Assenmacher**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours du cycle sexuel du Canard Pékin ♂, trois groupes de cellules hypophysaires entrent en jeu : deux types de gonadotropes β et γ, et un type acidophile ε. Au cours de l'année, les cellules δ subissent des variations fonctionnelles en rapport avec les variations de l'activité thyroïdienne. Les cellules acidophiles classiques α varient peu.

Les données cytologiques actuellement connues sur l'hypophyse du Canard sont relativement anciennes et très fragmentaires ([1]). On ignore totalement la localisation cytologique des différentes stimulines hypophysaires. Nous avons donc entrepris l'étude des variations cytologiques hypophysaires au cours de l'année chez le Canard Pékin ♂. Les animaux ont été sacrifiés chaque mois, d'août 1958 à décembre 1959, et leurs hypophyses fixées au Bouin-Hollande-sublimé. Les techniques les plus propices à l'étude de ce matériel ont été les suivantes : le bleu alcian à pH 0,2 suivi d'un traitement au PAS ([2]), une méthode polychrome mise au point par l'un de nous ([3]) et enfin la méthode de mise en évidence des phospholipides par le bleu de méthasol, suivie d'un traitement au PAS. La première distingue les cellules thyréotropes δ des éléments gonadotropes β et γ. La seconde permet de distinguer deux types de cellules acidophiles; elle caractérise également les éléments gonadotropes et thyréotrope et met en évidence une sixième catégorie cellulaire dont la signification nous demeure énigmatique. Enfin, la dernière différencie nettement les deux cellules gonadotropes.

On sait que chez le Canard Pékin ♂, le cycle sexuel est très marqué ([4]). Le testicule est au repos d'octobre à décembre. Il entre en spermatogénèse au début de janvier et atteint son développement maximal en avril-mai. Dès la mi-mai, il amorce sa régression qui se poursuit jusqu'en septembre. La fontion thyroïdienne a été étudiée à l'aide du radio-iode, par l'un de nous, d'octobre 1958 à mars 1959 ([5]). Pendant cette période la thyroïde manifeste une activité importante avec un maximum en janvier et février, suivi d'un repos en mars. D'autre part, nos canards ont subi leur grande mue annuelle en mai et juin 1959; on connaît l'importance du rôle de la thyroïde dans le déterminisme de la mue ([6]).

Les deux variétés gonadotropes ont un comportement bien distinct au cours du cycle sexuel. Les cellules γ de forme arrondie sont localisées exclusivement dans le lobe caudal de l'antéhypophyse. Carminophiles à l'Azan, elles sont PAS positives, rouge brique au PAS orange. La méthode au bleu alcian-PAS les colore en rose, mais après coloration au bleu de méthasol, elles perdent leur caractère PAS + et s'avèrent très riches en

phospholipides. Au repos, elles sont condensées, polyédriques et chromophiles. Quand elles entrent en activité, leur volume augmente ainsi que celui du noyau, et leur chromophilie s'accroît, ainsi que leur caractère PAS positif. Elles passent ensuite par une phase de dégranulation (cellules de grande taille mais peu chromophiles), puis de condensation. Au repos de septembre à décembre, elles commencent à être actives en décembre-janvier, au centre du lobe caudal. L'activation gagne la totalité du lobe au cours des mois de février, mars et avril. Elles commencent à régresser en mai et la régression est très marquée en juin et juillet. Le cycle annuel de ces cellules évoque celui du testicule et plus particulièrement celui des cellules interstitielles qui sont actives dès le début de la spermatogénèse et involuent après le maximum sexuel. Il semble donc que ces cellules soient le lieu d'élaboration du facteur gonadotrope LH.

Les cellules β sont également PAS positives, rouge brique au PAS orange et roses au bleu alcian-PAS. Par contre, elles prennent au bleu de méthasol-PAS une teinte bleu-violet, parfois accompagnée de flaques roses et elles ne sont pas carminophiles à l'Azan. Outre ces caractères, leur localisation exclusive dans le lobe céphalique de l'antéhypophyse et leur forme, les distinguent indiscutablement des cellules γ. Au repos d'octobre à février, elles sont très involuées : taille très petite, forme étoilée, en virgule ou arrondie, noyau condensé ou irrégulier. En mars, leur volume commence à augmenter ainsi que leur caractère PAS +. En avril, les cellules acquièrent une polarité remarquable en s'allongeant vers la bordure des acinis; elles s'enrichissent en matériel phospholipidique et PAS positif. Dès le mois de mai, elles paraissent moins fonctionnelles (polarité moins marquée, noyau réduit) mais leur chromophilie reste élevée et se maintiendra ainsi en juin, juillet et août, alors que le volume cellulaire se réduira. En septembre, elles sont de nouveau involuées. Le cycle fonctionnel des cellules β est donc lié au cycle testiculaire, tout en étant différent de celui des cellules γ. Elles sécrètent probablement un autre facteur gonadotrope de nature glycoprotidique, vraisemblablement le facteur FSH.

La méthode trichromique distingue deux types de cellules acidophiles. L'un représente les acidophiles classiques; orangeophiles, localisées dans le lobe caudal, elles varient peu au cours de l'année. L'autre localisé au lobe céphalique, et coloré en rose, subit un cycle fonctionnel certain. Condensées d'octobre à décembre, ces cellules augmentent de taille dans la partie antérieure du lobe céphalique en janvier. Cet accroissement gagne tout le lobe céphalique en février, mars et avril. En mai, elles montrent des signes de dégranulation et de condensation qui vont s'accentuer progressivement en juin, juillet et août. En septembre, elles deviennent invisibles ou très condensées. Ce cycle évoque celui des cellules à LH et ceci incline à penser qu'il s'agit bien des cellules ε à prolactine.

Les cellules δ, à la différence des précédentes, sont également réparties dans les deux lobes de l'antéhypophyse. Nombreuses et de grande taille,

elles sont positives à l'aldéhyde fuchsine de Gabe, PAS positives, mais bleues au bleu alcian-PAS, ce qui les distingue nettement des cellules gonadotropes; de même, après le bleu de méthasol, elles gardent leur caractère PAS positif mais se révèlent riches en inclusions phospholipidiques. Elles subissent des variations morphologiques traduisant des états fonctionnels différents. Lorsque l'excrétion est importante, leur taille s'accroît, leurs granulations s'espacent et des vacuoles se forment, bordées de granulations phospholipidiques; ces figures sont observables en décembre, janvier, février d'une part et en mai et juin, d'autre part. Cette vacuolisation conduit en juillet à une disparition du matériel chromophile : les cellules δ sont alors peu visibles. Par contre, en mars et en septembre, l'activité sécrétrice semble prédominer sur l'excrétion, les cellules sont en général plus petites et très riches en granulations. Ces variations paraissent liées aux variations de l'activité thyroïdienne; on constate en outre qu'à la suite d'un traitement au thiouracil, les modifications hypophysaires portent principalement sur les cellules δ.

Nous mentionnerons enfin une sixième catégorie, particulièrement bien mise en évidence par la méthode trichromique employée qui colore leurs granulations en bleu-violet foncé. Relativement peu abondantes, localisées au lobe céphalique, elles régressent en mai et juin pour réapparaître nombreuses en juillet. Elles ne sont donc pas liées au cycle sexuel. Leur signification demeure énigmatique.

En conclusion, parmi les six types cellulaires définis dans l'antéhypophyse du Canard, quatre semblent avoir une signification fonctionnelle clairement établie. Ce sont d'abord les deux cellules gonadotropes γ à LH et β à FSH, caractérisées par leur richesse en glycoprotéines et en phospholipides et leur cycle étroitement lié au cycle sexuel. Les acidophiles céphaliques possèdent les caractères des cellules ε à prolactine, déjà observées par l'un de nous chez divers Mammifères ([3]). Enfin, les cellules δ paraissent bien être le lieu d'élaboration de l'hormone thyréotrope.

([1]) H. Rahn et B. Painter, *Anat. Rec.*, 79, 1941, p. 297.
([2]) M. Herlant, *Ann. Histoch.*, 3, 1958, p. 67.
([3]) M. Herlant et J.-L. Pasteels, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2625.
([4]) J. Benoit et M. Aron, *C. R. Soc. Biol.*, 116, 1934, p. 221.
([5]) A. Tixier-Vidal et I. Assenmacher, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).
([6]) I. Assenmacher, *Alauda*, 26, 1958, p. 241.

(*Laboratoire d'Histologie de la Faculté libre de Médecine de Bruxelles et Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

NEUROCHIMIE. — *La choline totale au cours de la dégénérescence wallérienne du nerf sciatique, chez la Grenouille verte, la Poule et le Lapin.* Note (*) de MM. **Raoul Michel May** et **Jean-Claude Horvat**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans une série d'études sur le système nerveux périphérique des Mammifères [1], [2], [3], l'un de nous a suivi la variation du taux des divers constituants chimiques dans la portion distale, en dégénérescence, du nerf sciatique de Lapins et de Chiens, après sciaticotomie.

Connaissant l'importance des diverses formes que revêt la choline (hydrosoluble libre et combinée, lipidique de constitution), dans le tissu nerveux, nous avons voulu préciser le sort de ce composé, pris dans sa totalité, au cours de ce processus dégénératif, chez différents Vertébrés : Grenouille verte, Poule et Lapin.

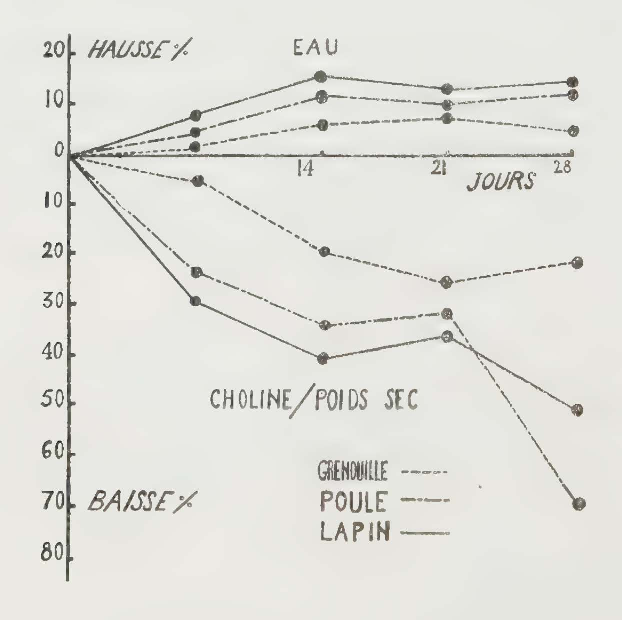
La sciaticotomie est effectuée après anesthésie générale, le plus haut possible, afin d'obtenir le maximum pondéral de nerf dégénéré. Dans le cas des Grenouilles, celles-ci sont réparties après l'opération en deux groupes dont l'un est maintenu à 0° et l'autre à 20°.

Les animaux sont sacrifiés 7, 14, 21 et 28 jours après l'opération. Les nerfs sciatiques dégénéré et témoin contralatéral sont soigneusement excisés, un seul nerf étant utilisé pour le dosage chez la Poule et le Lapin, tandis que chez la Grenouille nous avons dû rassembler les nerfs de cinq à huit individus. La masse nerveuse ainsi obtenue est fragmentée en trois parties et chacune est pesée. Nous avons donc deux petits fragments, de 10-30 mg, qui servent à la détermination du poids de l'eau, par dessiccation pendant 24 h à l'étuve à 100°, et un grand fragment, de 200 mg environ, qui sert au dosage de la choline totale.

La méthode de dosage utilisée est une adaptation de celle de Ducet et Kahane [4], dont le principe est le suivant : attaque nitrique, saturation par du carbonate de calcium, dilution, défécation ferrique, concentration, filtration. Le liquide obtenu contient la totalité de la choline du nerf et donne, avec un réactif iodo-ioduré en excès, un précipité cristallin d'ennéa-iodure de choline de formule $I_8IN(CH_3)_3—CH_2—CH_2OH$ qu'on sépare par centrifugation. Après dissolution dans l'alcool éthylique, les huit atomes d'iode sont titrés par l'hyposulfite de sodium. La précision obtenue est de l'ordre de 5 %. On convertit les valeurs trouvées en milligrammes d'ion choline par gramme de poids sec, ce dernier étant calculé d'après les pourcentages d'eau trouvés pour les petits fragments. Les résultats portent sur la moyenne de deux séries d'expériences (une seule série pour les stades 21 et 28 jours de la Grenouille maintenue à 20°).

Jours de dégénérescence...	Eau (% de poids frais). 7.	14.	21.	28.		Choline (mg/g de poids sec). 7.	14.	21.	28.
				Grenouille (*Rana esculenta*) à 20°.					
Nerf dégénéré...	73,7	78,2	77,7	77,1	Nerf dégénéré...	14,0	11,4	10,4	11,3
Nerf sain......	73,4	74,0	72,5	73,8	Nerf sain......	14,5	14,2	14,0	14,6
Hausse (%)....	0,4	5,7	7,2	4,5	Baisse (%).....	3,4	19,7	25,7	22,6
				Poule (*Gallus domesticus*).					
Nerf dégénéré...	72,8	75,4	74,9	76,7	Nerf dégénéré...	5,3	4,5	4,8	2,0
Nerf sain......	69,4	67,5	68,5	68,4	Nerf sain......	6,8	6,7	6,8	6,5
Hausse (%)....	4,9	11,7	9,3	12,1	Baisse (%).....	22,1	32,9	29,4	69,2
				Lapin (*Oryctolagus cuniculus*).					
Nerf dégénéré...	72,9	76,1	73,9	74,6	Nerf dégénéré...	6,7	5,8	7,1	5,6
Nerf sain......	67,7	65,9	65,4	65,3	Nerf sain......	9,3	9,7	10,9	11,4
Hausse (%)....	7,7	15,5	13,0	14,2	Baisse (%).....	27,9	40,2	34,9	50,9

Les pourcentages moyens de l'eau et les taux moyens de la choline totale des nerfs, dégénéré et témoin contralatéral, sont consignés dans le tableau. Les pourcentages moyens de variation de l'eau et de la choline totale dans le nerf dégénéré par rapport au nerf témoin contralatéral sont également consignés dans le tableau et représentés graphiquement.



En ce qui concerne les Grenouilles conservées à 0° nous n'avons pas observé de dégénérescence chimique ou physiologique (excitation mécanique) jusqu'à un mois après la sciaticotomie.

Conclusions. — La sciaticotomie provoque des phénomènes comparables

chez la Grenouille, la Poule et le Lapin : une augmentation du taux de l'eau et une chute nette du taux de la choline totale. Les variations enregistrées sont cependant retardées et de moins grande amplitude chez la Grenouille à 20° par rapport à la Poule et au Lapin, et nulles chez cet Anoure à 0°. Il nous semble que la baisse de la choline totale peut être attribuée principalement à la dégradation des phosphatides à radical choline et à l'élimination progressive de leurs constituants.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) R. M. May, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 12, 1930, p. 934.

(2) R. M. May et J. Arnoux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1940, p. 562.

(3) R. M. May, *Pathologie et Biologie*, 7, 1959, p. 1197.

( ) G. Ducet et E. Kahane, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 28, 1946, p. 794.

(*Laboratoire de Biologie animale,*
Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris).

BIOLOGIE. — *Activité antibactérienne d'un nouvel antibiotique produit par un champignon.* Note (*) de MM. **Albert Faivre-Amiot** et **Thadée Staron**, présentée par M. Clément Bressou.

A partir des cultures d'un champignon, nous avons isolé une nouvelle substance antibiotique active vis-à-vis de différentes bactéries pathogènes. La substance est pratiquement inactive sur les champignons aux concentrations inférieures à 400 μg/ml. En pulvérisation sur les plantes, aucun effet phytotoxique n'a été observé à 250 μg/ml, mais à 500 μg une action retardatrice se fait sentir sur la germination des graines de lin.

A partir de feuilles d'*Eucalyptus* récemment tombées sur le sol, nous avons isolé un champignon qui, sur milieu gélosé, a montré une grande activité antagoniste vis-à-vis de nombreuses bactéries (en particulier sur les espèces gram-positives). Ce champignon que nous n'avons pu faire fructifier malgré de nombreux essais, produit en culture sur milieu liquide une substance antimicrobienne qui ne correspond à aucun des antibiotiques signalés jusqu'ici et que nous appelons arbitrairement CE 58. Cette désignation rappelle l'origine du champignon que nous n'avons pu déterminer.

Caractères culturaux et microscopiques du champignon. — Cultivée sur gélose-pomme de terre [2] la souche étudiée donne des colonies convexes, croissant lentement; le mycélium a tendance à pénétrer dans la gélose; jeune, il est hyalin, il brunit par la suite donnant à la colonie une teinte grise ou noire. Cependant aux basses températures (vers + 6° C), la pigmentation n'apparaît pas, les colonies sont blanches, translucides et ont un aspect humide.

Sur le milieu de Richard modifié [3], les colonies sont plus petites que sur le milieu précédent et sont souvent noires; le mycélium s'enfonce encore davantage dans la gélose. Au microscope, les filaments mycéliens présentent de nombreux renflements.

L'examen au microscope de cultures sur lames (gélose-pomme de terre-glucose) permet d'observer un mycélium de 0,9 à 1,3 μ et de 2 à 3 μ pour certains filaments; il est ramifié, cloisonné et peut donner naissance à des vésicules globuleuses plus ou moins allongées mesurant 15 à 20 μ mais pouvant atteindre 50 μ. Le nombre de ces vésicules est beaucoup plus important sur gélose-extrait de sol-mannitol-extrait de levure [4].

Spectre d'activité de la substance antibiotique. — L'action de la substance antibiotique sécrétée par la souche CE 58 a été étudiée *in vitro* sur les bactéries et sur les actinomycètes par la méthode des dilutions en milieu liquide [5] et en milieu gélosé pour les champignons. Nous donnons ci-dessous la quantité minimale de substance capable d'inhiber complètement un germe donné dans 1 ml de milieu [la lecture étant faite à l'œil nu après un séjour de 24 h à 37° C pour les germes pathogènes de l'homme [6] et à 26° C pour les espèces phytopathogènes] : *Aerobacter ærogenes*, $\geqq$ 800 μg; *Agrobacterium gypsophilæ*, $\geqq$ 800 μg; *Agrobacterium tumefaciens*, $\geqq$ 800 μg;

Azotobacter vinelandii, 400 µg; *Bacillus anthracis*, 6,25 µg; *Bacillus subtilis*, 12,5 µg; *Brucella abortus suis*, 50 µg; *Corynebacterium diphteriæ*, 6,25 µg; *Corynebacterium fascians*, 3,12 µg; *Clostidium sporogenes*, 25 µg; *Diplococcus pneumoniæ*, 3,12 µg; *Erwinia amylovora*, 400 µg; *Erwinia atroseptica*, 800 µg; *Erwinia carotovora*, 400 µg; *Escherichia coli*, 800 µg; *Hemophilus influenzæ*, 25 µg à 26° C; *Hemophilus pertusis*, 25 à 50 µg à 26° C; *Klebsiella pneumoniæ*, 800 g; *Micrococcus pyogenes aureus* (Oxford), 100 µg; *Micrococcus pyogenes albus*, 50 µg; *Mycobacterium phlei*, 200 µg (après 10 jours); *Mycobacterium tuberculosis hominis* H 37 RV, 25 µg (après 10 jours); *Neisseiria catarrhalis*, 25 µg à 26° C; *Neisseria gonorrheæ*, 12,5 µg à 26° C; *Nocardia asteroides*, 25 µg (après 48 h à 26° C); *Proteus vulgaris*, 50 µg; *Pasteurella aviseptica*, 800 µg; *Pseudomonas æruginosa*, 300 µg; *Pseudomonas angulata*, 800 µg; *Pseudomonas fluoresens*, 800 µg; *Pseudomonas glycinea*, 200 µg; *Pseudomonas medicaginis* var. *phaseolicola*, 400 µg; *Pseudomonas mori*, 1,5 à 3,12 µg; *Pseudomonas savastonoi*, 3,12 µg; *Pseudomonas tabaci*, 800 µg; *Salmonella typhi*, > 800 µg; *Salmonella typhi murinum*, > 800 µg; *Sarcina lutea*, 12,5 µg; *Serratia marcescens*, > 800 µg; *Streptococcus hemolyticus*, 50 µg; *Streptococcus fœcalis*, 50 µg; *Streptomyces griseus*, 50 µg; *Streptomyces venezuelæ*, 100 µg; *Vibrio comma*, 50 µg; *Welchia perfringens*, 25 µg; *Xanthomonas beticola*, 800 µg; *Xanthomonas campestris*, 400 µg.

La substance CE 58 n'est pratiquement pas active sur les champignons aux concentrations inférieures à 400 µg/ml.

Si l'on considère comme sensibles les germes inhibés par des quantités de substance égales ou inférieures à 50 µg/ml, on remarquera que l'action antibiotique intéresse aussi bien des germes gram-positifs que gram-négatifs, des germes anaérobies et des germes acidorésistants. Toutefois, nous noterons qu'en aucun cas cette action inhibitrice ne s'est révélée pour des concentrations inférieures à 1,56 µg.

La comparaison de l'activité antagoniste du champignon avec le spectre de la substance antibiotique permet de penser que cette dernière est seule responsable des actions antagonistes observées.

Des essais de phytotoxicité nous ont montré que la Tomate, la Laitue, le Fraisier, l'Œillet d'Inde, supportaient bien une pulvérisation d'une solution à 250 µg/ml de CE 58. Par contre, nous avons observé un effet phytotoxique marqué sur la germination des graines de Lin; ces dernières déposées sur un milieu stérile contenant l'antibiotique ont germé dans les proportions suivantes (après 12 jours d'incubation à 24° C) : 100 % dans le témoin et à 250 µg/ml de CE 58; 92 % à 500 µg avec un fort retard dans la levée; 6,4 % à 1000 µg et 0 % à 2 000 µg.

Des essais de lutte contre les maladies des plantes sont en cours.

(*) Séance du 11 avril 1960.

(1) T. STARON et A. FAIVRE-AMIOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1580.

(2) Pomme de terre, 200 g; glucose, 20 g; gélose, 20 g; eau du robinet, 1000 ml.

(3) Phosphate monopotassique, 1 g; sulfate de magnésium, 0,5 g; sulfate ferreux, 0,005 g; sulfate de zinc, 0,005 g; chlorure de manganèse, 0,002 g; galactose, 2 g; glycocolle, 2,5 g; gélose, 20 g; eau distillée, 1000 ml.

(4) Extrait de sol, 1; mannitol, 10 g; extrait de levure (Difco), 2 g; gélose, 20 g.

(5) Ces essais ont été effectués en tubes de 18 × 180 mm contenant 5 ml du milieu suivant : peptone « UCLAF », 20 g; glucose, 2 g; chlorure de sodium, 5 g; eau distillée, 1000 ml. Pour les genres *Hemophilus*, *Neisseiria* et pour *Diplococcus pneumoniæ*, *Corynebacterium diphteriæ*, *Streptococcus hemolyticus*, nous avons utilisé le milieu précédent avec la peptone Difco n° 3 auquel nous avons ajouté 5 % d'extrait globulaire pour les *Hemophilus* et 5 % d'ascite serum pour les *Neisseiria*. Pour *Mycobacterium tuberculosis* les essais ont été faits sur milieu de Dubos.

(6) Les services de l'Institut Pasteur nous ont communiqué la plupart des souches utilisées ici.

(Station Centrale de Pathologie végétale de l'I. N. R. A.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les rôles protecteurs partiels de la rate et de la pénicilline contre des doses léthales de particules inertes.* Note (*) de M. **Benjamin N. Kropp**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le bleu Trypan, colorant particulaire, injecté à une dose de 28,5 mg par 20 g de Souris mâles, provoque leur mort dans un délai de 9 h. Celle-ci peut être retardée pendant 1 h ou plus par une injection simultanée de pénicilline; elle est hâtée par la splénectomie préalable.

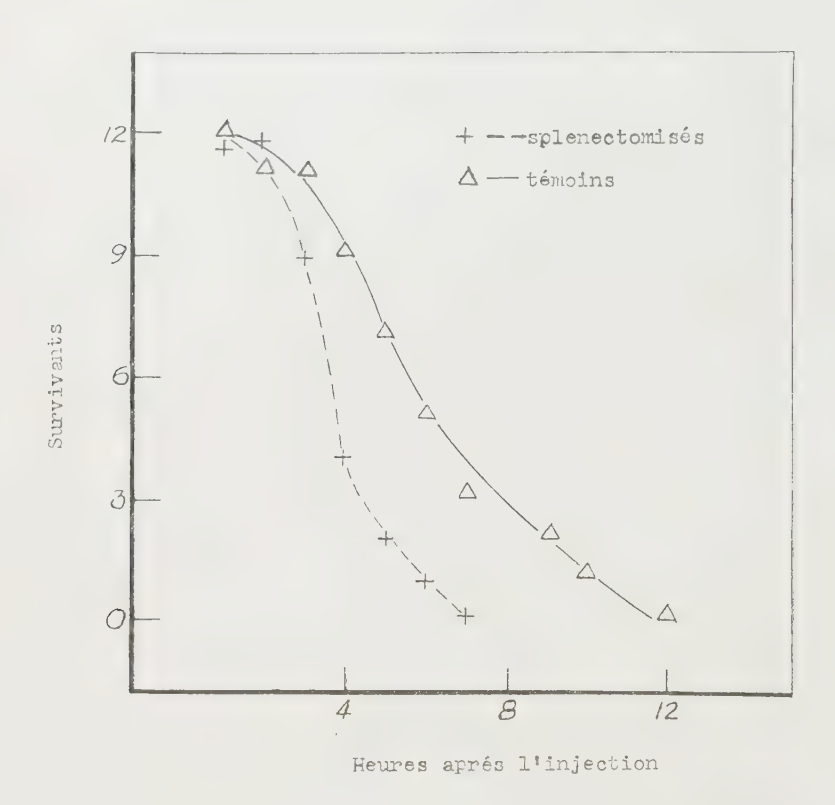
La présence de petites quantités de particules inertes dans les tissus animaux provoque le phénomène bien connu de la phagocytose, essentiellement par des cellules du système réticulo-endothélial. Cette réaction peut être locale ou comprendre la plupart des systèmes organiques si les particules se trouvent largement distribuées dans l'organisme. Dans ce dernier cas, le système vasculaire dans son sens le plus large, y inclus les organes lymphoïdes, tels que la rate, peut être considéré comme ayant des fonctions multiples. Celles-ci comprennent d'une part une vaste distribution des particules par les vaisseaux et, d'autre part, la contre-activité de certains éléments du tissu conjonctif comportant leur répartition et leur concentration dans les ganglions lymphatiques.

Dans les recherches concernant ce processus, ou plutôt ces séries de processus biologiques hautement coordonnés, on ne s'est attaché que peu à l'étude des réactions des organes vasculaires à une surcharge brutale de doses massives de particules inertes. A la suite d'une injection de bleu Trypan, chez des Souris, à la concentration de 28,5 mg par 20 g, la mort survient avant un laps de temps de 9 h [1]. On peut obtenir essentiellement le même résultat avec des particules de charbon animal ou végétal et des particules métalliques en suspension, telles que de l'aluminium, quand elles ont de 1 à 2 μ de diamètre; or il est alors possible de retarder, mais non pas de prévenir la mort, en traitant les animaux avec de la pénicilline au moment de l'injection. Ainsi 15 000 U. I. de pénicilline G par 20 g de Souris ont un effet protecteur provisoire contre l'effet léthal des particules. En effet, avec cet antibiotique le maximum de morts a lieu 1 h plus tard que chez des Souris non traitées avec de la pénicilline. Dans certains cas, même, la mort peut être retardée de 2 h ou même plus, par rapport aux témoins non traités par la pénicilline.

L'effet dû à la pénicilline semble provenir d'une altération de la perméabilité rénale; celle-ci permettrait à une quantité suffisante de matière particulaire inerte de passer dans l'urine pour retarder l'action léthale qu'elle exerce par ailleurs. La preuve en est donnée par l'examen de l'urine de Souris injectées avec du bleu Trypan et simultanément avec de la péni-

cilline; leur urine contient alors 2 à 5 fois plus de bleu Trypan que celle de témoins ayant reçu simplement du bleu Trypan. Il semble d'ailleurs que les matières fécales des Souris ayant reçu de la pénicilline soient plus riches en bleu Trypan que celles des témoins; mais nous n'avons pas de données quantitatives concernant cette question.

On pouvait penser que la rate doit avoir une fonction protectrice, étant données ses relations étroites à la fois avec le système vasculaire et le système réticulo-endothélial. Nous avons donc splénectomisé 12 Souris mâles par voie ventro-latérale. Après une semaine de convalescence ces Souris ont reçu une injection sous-cutanée de bleu Trypan à 3 % dans de



l'eau distillée, 1 ml par 20 g. Un nombre égal de témoins non splénectomisés ont reçu la même dose de bleu Trypan. Les résultats sont montrés dans le graphique, qui indique le laps de temps entre l'injection et la mort.

Après 7 h toutes les souris splénectomisées étaient mortes, alors que 25 % des témoins vivaient encore. Mais cette survie ne dura que de 2 à 5 h.

Il semble donc que, dans ces conditions, la splénectomie hâte l'effet léthal du bleu Trypan. La raison semble en être dans deux fonctions bien connues de la rate. En premier lieu elle est une source de cellules phagocytaires, et son ablation comporte donc la perte d'un grand nombre de cellules capables d'immobiliser une bonne partie des particules. En second

lieu la rate est un réservoir capable d'isoler une vaste masse de particules du cœur, et des vaisseaux pulmonaires, cérébraux et rénaux, où leur accumulation contribue à accélérer le processus léthal.

(*) Séance du 20 avril 1960.
(1) B. N. Kropp, *Antibiotics and Chemotherapy*, 7, 1957, p. 135.

(*Laboratoire de Biologie animale,*
Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Université de Paris et
Laboratory of Histology and Embryology, Queen's University, Kingston, Canada.)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Essais de cytochimie ultrastructurale. Action sur la chromatine.* Note de M[lle] **Elizabeth Leduc** et M. **Wilhelm Bernhard**, présentée par M. Robert Courrier.

Utilisant une nouvelle matière d'inclusion hydrosoluble introduite récemment par Stäubli (1), les auteurs ont soumis des coupes ultrafines de thymus et de pancréas de rat à un traitement enzymatique ou à l'action d'acide chlorhydrique. Ils ont observé, au microscope électronique, une disparition des structures chromatiniennes du noyau, correspondant à une disparition parallèle de la basophilie nucléaire.

Le produit d'essai, X 133/2097, polyépoxyde aliphatique hydrosoluble, permet l'inclusion de tissus pour l'ultramicrotomie sans déshydratation préalable à l'alcool. Certains réactifs ou traitements enzymatiques peuvent être ainsi appliqués aux coupes ultrafines après fixation au formol.

1. *Matériel et Méthode.* — *a.* Les fragments de pancréas et de thymus de rats jeunes et adultes sont fixés pendant 15 ou 50 mn au formol à 10 % tamponné à l'acétate de véronal à pH 7,2-7,4. Les tissus sont ensuite transférés dans des solutions à concentrations croissantes du produit d'essai, selon Stäubli (1).

La polymérisation est effectuée dans une étuve à 37° C pendant 2 à 3 jours. Aucun plastifiant n'a été utilisé pour ces expériences. Les coupes sont effectuées à l'ultramicrotome Servall avec des couteaux de verre ordinaire.

b. Les enzymes et solutions hydrolysantes sont employées comme suit :

1° la désoxyribonucléase cristallisée (Worthington,) aux concentrations de 0,1 à 0,4 %, est dissoute dans deux solutions différentes :

α. 0,003 M $MgSO_4$, pH 6,2 ajusté avec NaOH 0,01 M (Swift) (2);

β. 0,02 M $MgCl_2$, pH 7,4 ajusté avec NaOH 0,01 M (Lillie) (3);

2° la pepsine pure (NBC) à une concentration de 0,5 % dissoute dans une solution de HCl, 0,1 N (Romeis) (4);

3° acide chlorhydrique 1 N et 0,1 N.

c. Quelques millilitres de ces solutions sont mis dans des verres de montre, placés dans des boîtes de Pétri contenant du papier filtre mouillé pour maintenir une atmosphère humide. Les coupes ultrafines sont transférées sur la pointe de cure-dents en bois à la surface des solutions hydrolysantes. Elles y flottent pendant toute la période d'incubation. La matière plastique n'est pas dissoute avant, ni pendant ce traitement. Les coupes sont ensuite rincées brièvement à la surface d'eau distillée et recueillies sur des treillis couverts de formvar, puis colorées, avant l'examen, à l'acétate d'uranyle à 5 % pendant 1 h pour augmenter le contraste des tissus.

d. Afin d'explorer les conditions optimales du traitement enzymatique des coupes ultrafines, nous utilisons des températures différentes et des

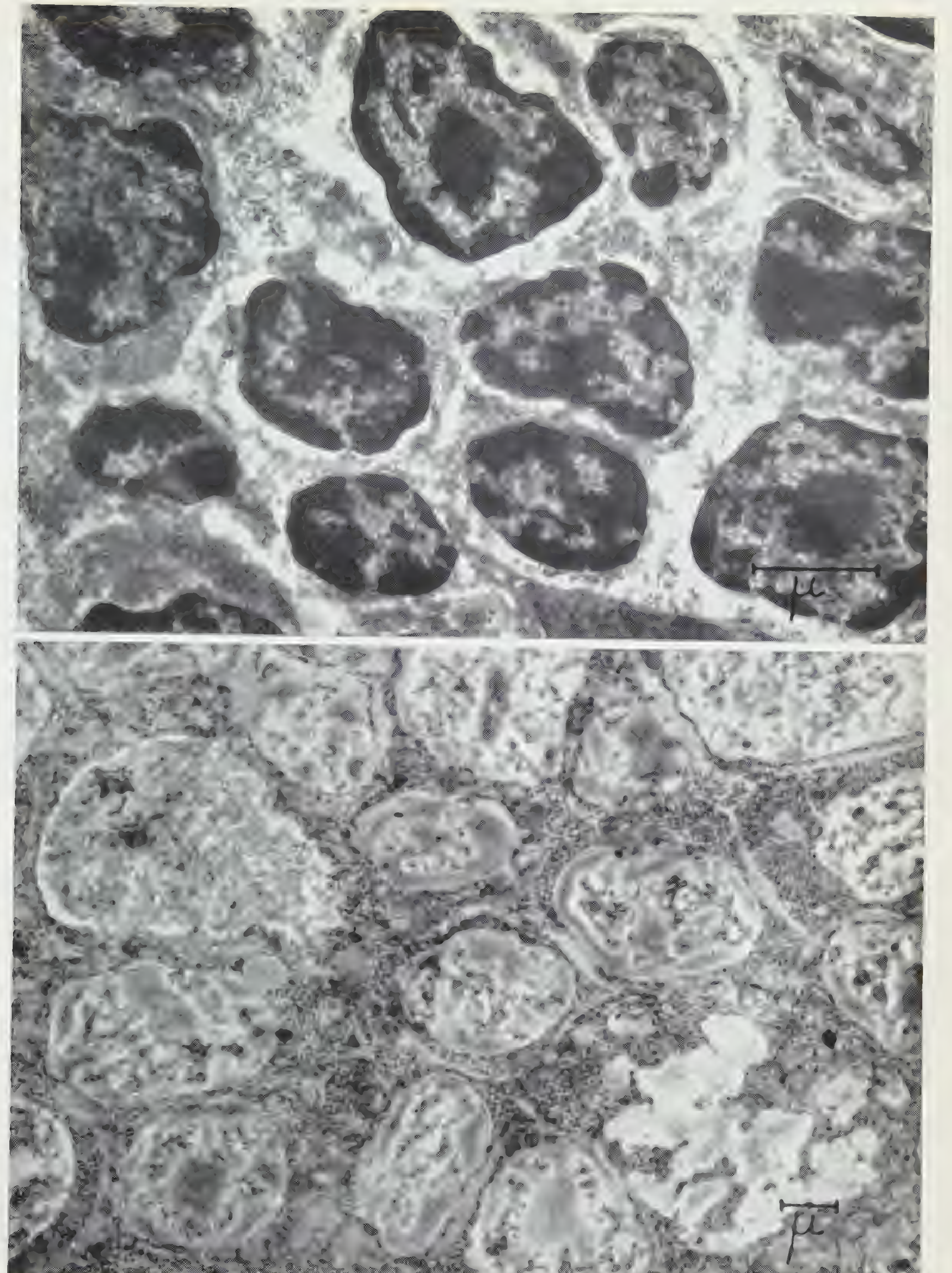


Fig. 1. — Thymus. Coupe ultrafine non digérée. Margination de la chromatine en mottes très denses (G × 7 500)
Fig. 2. — Même tissu, après digestion pendant 4 h à la pepsine puis 6 h 30 mn à la désoxyribonucléase à 37°. Disparition presque totale de la chromatine, densité cytoplasmique maintenue (G × 7 500).

3

4

Fig. 3. — Chromosomes d'un thymocyte non digéré (G × 30 000).
Fig. 4. — Chromosomes d'un thymocyte digéré pendant 4 h à la pepsine et 6 h 30 mn à la désoxyribonucléase. Disparition de la substance chromosomique (G × 30 000).

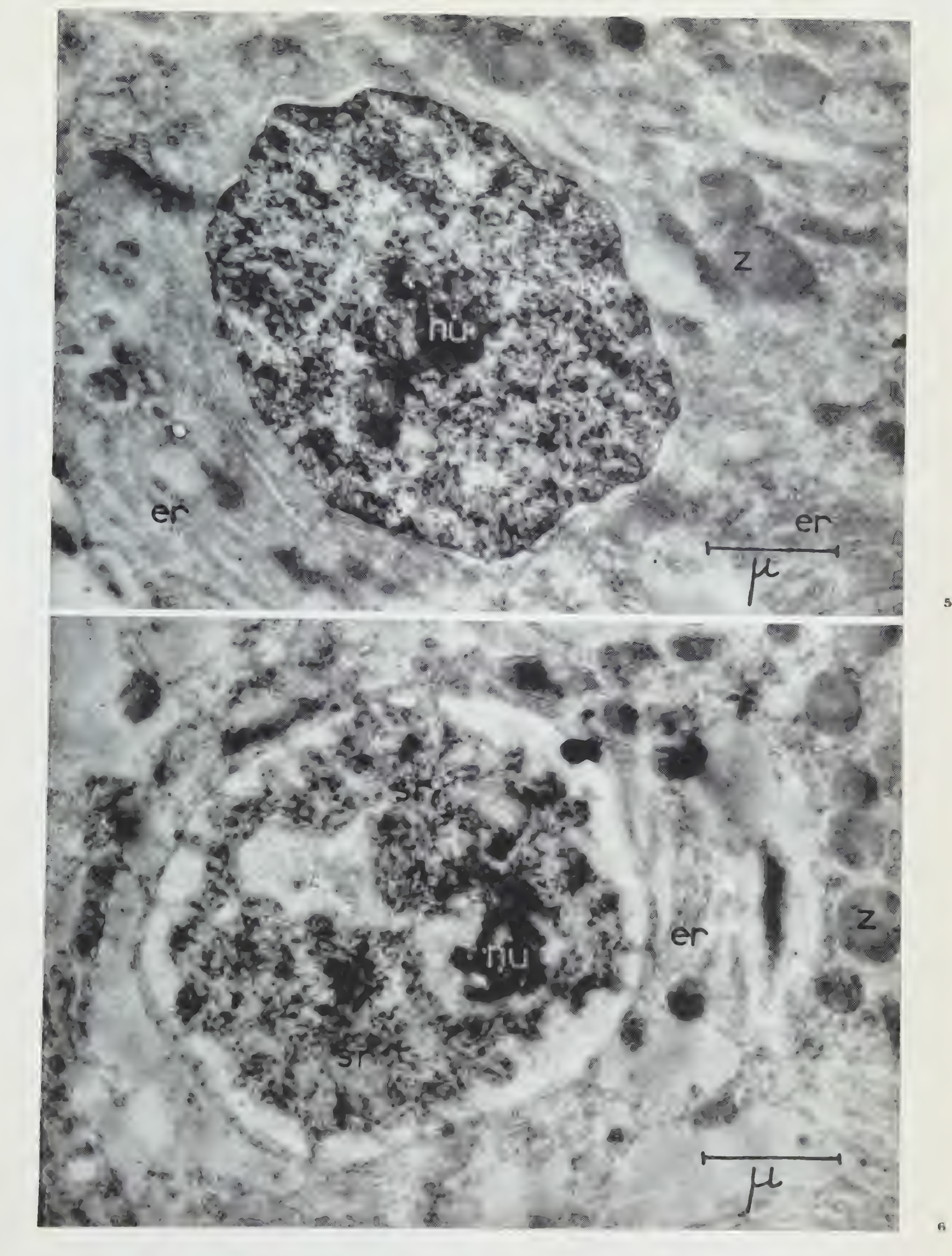


Fig. 5. — Pancréas. Coupe ultrafine d'une cellule exocrine traitée pendant 30 mn à l'acide chlorhydrique 1 N à 57° C. Éclaircissement net de la chromatine. (Nu) nucléole, (er) ergastoplasme, (Z) grains zymogènes (G × 24 000).

Fig. 6. — Même préparation que celle de la figure 5. Même traitement à l'acide chlorhydrique, mais suivi d'une digestion à la désoxyribonucléase pendant 5 h à 37°. Disparition totale de la chromatine. Le nucléolonéma du nucléole (nu) résiste, ainsi qu'une substance d'apparence granulaire (s. r.), substance résiduelle (G × 24 000).

7

8

Fig. . Pancréas. Cellule exocrine non digérée. Les trois composants nettement distincts du noyau bien visibles : (nu) nucléole, (chr) chromatine, et (s. r.) substance résiduelle (G × 30 000).

Fig. 8. Même préparation que celle de la figure 7, traitée pendant 5 h à l'acide. chlorhydrique 1 N à 57° C. La chromatine a disparu, seuls le nucléolonéma (nu) et la substance résiduelle (s. r.) subsistent. Mitochondrie (m) et grains zymogènes (Z) indemnes (G [illegible] 24 000).

temps d'incubation très variés. La désoxyribonucléase à 0,1 ou 0,4 % est employée à 37° pendant 5 à 24 h, la pepsine à 0,5 % à 37° C pendant 4 h, suivie par un traitement des coupes à la désoxyribonucléase pendant 4 à 16 h.

Parallèlement, des coupes ultrafines de contrôle sont maintenues dans les solutions tampon sans enzyme à la même température et pour la même durée d'expérience.

L'hydrolyse à l'acide chlorhydrique 0,1 N ou 1 N est effectuée à 37 ou à 57° C, pendant 15 mn à 15 h.

e. Des coupes semi-fines des mêmes tissus d'une épaisseur d'environ 2,5 μ sont traitées selon la même technique, puis colorées au bleu de méthylène à 1 % ou à la gallocyanine (Pearse) [5] pour l'examen, au microscope optique, de la basophilie nucléaire ou cytoplasmique.

2. *Observations.* — 1° Dans les conditions expérimentales précédentes, la *désoxyribonucléase* seule, même employée pendant un temps prolongé, ne provoque pas de disparition de l'acide désoxyribonucléique (ADN) nucléaire dans les coupes ultrafines. Les coupes semi-fines de contrôle ne perdent pas non plus leur basophilie. Les tampons, seuls, n'ont pas d'effet sur les coupes.

2° Inspirés par les expériences de Peters et Stoeckenius [6], et suivant une suggestion de Kurnick [7], nous avons traité des coupes ultrafines à la pepsine pendant 4 h, puis à la désoxyribonucléase à 0,1 % pendant 6 h 30 mn. Le traitement à la pepsine seule diminue la densité générale du noyau, et plus particulièrement des zones achromatiques. La désoxyribonucléase attaque ensuite les mottes chromatiniennes très denses, les fait presque entièrement disparaître et crée ainsi une « inversion » de l'image nucléaire (*fig.* 1-4). Le cytoplasme ne semble avoir que peu souffert au cours de l'action enzymatique.

3° On peut obtenir des images nucléaires très comparables en remplaçant le traitement préliminaire à la pepsine par une hydrolyse à l'acide chlorhydrique. Cette hydrolyse, effectuée pendant 30 mn à 57° C, aboutit à un éclaircissement net de l'ensemble des structures nucléaires. Il y a donc déjà une perte de substance importante (*fig.* 5). Mais l' « inversion » du noyau ne s'observe qu'après l'action consécutive de la désoxyribonucléase pendant 5 h à 37° C (*fig.* 6). Dans ce cas, l'ADN semble avoir totalement disparu, mais il subsiste toujours le nucléolonéma et une substance granulaire (substance résiduelle) de nature probablement protéinique. Une hydrolyse préalable des tissus à l'acide chlorhydrique semble nécessaire pour préparer l'action enzymatique. Si l'hydrolyse avec HCl est suivie d'un traitement aux tampons seuls, l'éclaircissement du noyau peut s'accentuer, mais on n'observe pas d' « inversion » de l'image.

4° L'acide chlorhydrique 1 N seul, appliqué pendant plusieurs heures à 57° C, donne une très forte hydrolyse de l'ADN qui peut totalement disparaître, ce qui aboutit au même effet d' « inversion » du noyau qu'après

traitement combiné HCl courte durée-désoxyribonucléase (*fig.* 7-8). Là encore, le nucléolonéma subsiste ainsi que la substance résiduelle. Le même effet est obtenu avec HCl 0,1 N à 57 ou à 37° C, mais seulement après 16 à 24 h. Les coupes semi-fines de contrôle, pareillement traitées, perdent leur basophilie nucléaire déjà après 1 h.

Ces expériences prouvent qu'il est possible de réduire graduellement dans des coupes ultrafines la densité de la chromatine des noyaux en interphase, ou des chromosomes en mitose. Les résultats négatifs obtenus après traitement des coupes à la désoxyribonucléase seule pourraient s'expliquer si l'on admet que la nucléase ne pénètre pas avant que la pepsine ou l'acide chlorhydrique aient frayé un chemin et libéré des groupements chimiques auxquels la nucléase peut alors s'attaquer facilement.

La résistance inégale des différents composants nucléaires à l'hydrolyse par l'acide ou par l'enzyme justifie l'espoir qu'un traitement des tissus, semblable mais plus doux et plus progressif, pourra révéler de nombreux détails encore inconnus sur l'ultrastructure des noyaux et des chromosomes.

(1) W. Stäubli, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1137.
(2) H. Swift, *Symposium on Molecular Biology*, R. E. Zirkle (Ed.) Univ. Chicago Press., chap. 20, 1959, p. 266.
(3) R. D. Lillie, *Histopathologic Technic and Practical Histochemistry*, The Blakiston Co, New York, 1958.
(4) B. Romeis, *Mikroskopische Technik*, Leibniz Verlag, München, 1948.
(5) A. G. E. Pearse, *Histochemistry*, J. A. Churchill, Ltd, London, 1960.
(6) D. Peters et W. Stœckenius, *Nature*, 174, 1954, p. 224.
(7) N. B. Kurnick, *International Rev. Cytol.*, chap. IV, 1955, p. 221.

(*Laboratoire de Microscopie électronique,
Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nécessité du zinc, comme oligoélément pour la synthèse de la tyrosine par l'*Aspergillus niger. Note de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le zinc déjà indispensable pour la synthèse du tryptophane par l'*Aspergillus niger* l'est aussi pour un autre aminoacide : la tyrosine. Ici, aussi, le cadmium peut remplacer cet oligoélément.

L'étude des aminoacides provenant d'hydrolysats de protéines de thalles d'*Aspergillus niger*, faite [par chromatographie de partage sur papier suivant Turba ([1])], comparativement sur une même quantité de protéines totales, à partir de thalles cultivés sur milieu complet ou sur le même milieu mais ne contenant plus que de l'ordre de 10 µg de zinc par litre, nous avait montré que la teneur en tyrosine semblait plus faible dans le deuxième cas.

S'il en est bien ainsi, toutes les enzymes renfermant cet aminoacide doivent aussi de ce fait exister en proportion moindre dans le thalle de l'*Asp. niger* cultivé sur milieu pauvre en zinc, que dans celui cultivé sur milieu complet, ce qui, joint au fait que le zinc est indispensable pour la synthèse du tryptophane ([2]), permettrait d'expliquer pourquoi ce métal intervient en particulier dans la synthèse de la phosphofructokinase, de la glycéraldéhydephosphatedéshydrogénase et de la glucoseisomérase de l'*Asp. niger* ([3]).

Les techniques de dosage de la tyrosine ne manquent pas, mais elles ne sont en général valables que pour des solutions pures. L'utilisation de l'absorption dans l'ultraviolet comme dans la technique de W. Goodwin et R. H. Maton ([4]), valable pour la protéine elle-même, n'est pas applicable ici car la matière colorante des spores se retrouve dans la fraction protéinique et fausse complètement les résultats dès l'apparition de la sporulation. Par contre, la technique de O. Gerngross, K. Voss et H. Herfeld ([5]) telle qu'elle a été mise au point par Unfried et Cooper ([6]) donne d'excellents résultats, ce qui n'est pas le cas pour d'autres modifications de la même technique, plus sensibles mais trop influençables à de faibles variations des réactifs, en particulier à la concentration en acide nitreux qui est très facilement modifiée par les impuretés. La technique de Unfried et Cooper est en outre assez spécifique, puisque le tryptophane, la cystéine et la cystine sont 100 à 55 fois moins sensibles, les autres acides aminés étant sans influence, seule la tyramine donne une coloration un peu plus forte que la tyrosine, mais n'intervient pas ici.

Le milieu de culture et les précautions sont les mêmes que lors de nos expériences antérieures sur le métabolisme du zinc ([7]). A partir de thalles congelés à — 15°, les protéines sont extraites suivant Roberts et coll. ([8]), c'est-à-dire qu'après extraction à 0° par de l'acide trichloracétique à 5 %

pendant 25 mn, le résidu est extrait à 40-50° pendant 25 mn par de l'alcool à 75 % puis par de l'acide trichloracétique à 5 % à chaud (95-100°) encore 25 mn. Le dosage de l'azote est effectué sur une portion aliquote des protéines qui sont hydrolysées pendant 20 h à 100° par de l'acide chlorhydrique 6 N, à raison de 1 ml d'acide pour 5 mg de protéine, de façon à éviter la formation de chlorotyrosine [Munier [9]]. Ce dernier composé donne en effet une coloration moins forte que la tyrosine (32 %), ce qui fausserait totalement les résultats. Après hydrolyse, l'acide chlorhydrique est chassé à chaud par un courant d'air, en répétant à plusieurs reprises cette opération sur le résidu repris par un peu d'eau. Cette précaution est indispensable car l'acide chlorhydrique gêne le dosage de la tyrosine.

Si les résultats sont moins spectaculaires que ceux obtenus avec le tryptophane, ils sont néanmoins sans ambiguïté : le zinc intervient dans la synthèse de la tyrosine. Nous avons voulu voir si le cadmium pouvait remplacer le zinc comme il peut le faire lors de la synthèse du tryptophane. Il en est de même aussi ici, au moins partiellement, mais l'expérimentation est plus difficile à réaliser que pour le tryptophane, car pour avoir des teneurs en tyrosine très différentes dans les protéines des thalles témoins et celles des thalles cultivés sur milieu pauvre en zinc, il ne faut pas qu'il y ait plus de 15 μg de ce métal par litre de milieu de culture, or dans ces conditions le cadmium n'a qu'un effet limité sur le poids total du thalle [10]. Le tableau ci-après donné à titre d'exemple, représente les résultats moyens d'une de nos expériences (50 cultures simultanées). Les quatre autres sont analogues.

Thalles.	Age cult. (jours).	Tyrosine % de protéine.	Tyrosine mg/g de thalle sec.
Témoins, 250 μg de Zn/l	2	4,35	8,9
	4 (*)	4,1	4,5
Carencés, 15 μg de Zn/l	2	2,55	1,57
	4	1,83	2,6
Carencés, + 450 μg de Cd/l	2	2,88	2,4
	4	3,82	5,6

(*) 4 jours représentent la fin de la croissance.

(1) *Chromatographische Methoden in der Protein Chemie*, Springer, Berlin, 1954, p. 175.

(2) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2237.

(3) D. Bertrand et A. de Wolf, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 41, 1959, p. 545.

(4) *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 628.

(5) *Ber. Chem. Ges.*, 66, 1933, p. 1.

(6) *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 227.

(7) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626; 245, 1957, p. 1179; 246, 1958, p. 2415 et 2541; 247, 1958, p. 888; 249, 1959, p. 2237.

(8) R. B. Roberts, D. H. Abelson, R. B. Cowie, E. T. Bolton et R. J. Britten, *Studies of biosynthesis in* E. Coli, Carnegie Inst., Washington, 607, 1955.

(9) R. Munier, *J. Chromatography*, 1, 1958, p. 524.

(10) D. Bertrand et A. de Wolf, *Rev. ferment. et Ind. alim.*, Bruxelles, 2, 1956, p. 11.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur.*)

VIROLOGIE. — *Le virus de la maladie de Carré chez le Bœuf et le Lapin; Étude sérologique et rapports avec l'immunité antibovipestique.* Note (*) de MM. **Yves Gilbert**, **Paul Mornet** et **Yves Goueffon**, présentée par M. Clément Bressou.

L'inoculation de virus de la maladie de Carré à des bovins provoque l'évolution d'une affection inapparente, génératrice d'anticorps neutralisant ce virus et d'immunité durable contre la peste bovine. Chez le Lapin, l'inoculation de fortes doses répétées de virus de la maladie de Carré ne provoque ni apparition d'anticorps neutralisants ni résistance au virus bovipestique lapinisé.

Le virus de Carré confère au Bœuf une solide résistance contre une épreuve par le virus bovipestique (1), (2) mais ne modifie nullement la sensibilité du Lapin au virus bovipestique lapinisé (3), (4).

Les travaux rapportés ici tendent à déterminer, d'une part le support de l'immunité croisée chez le Bœuf par l'étude du comportement humoral du virus de Carré dans cette espèce et la recherche de la durée de la résistance à la peste bovine, d'autre part les causes de l'absence de pouvoir immunisant chez le Lapin par l'étude des réactions sérologiques de ce dernier à l'inoculation du virus de Carré.

Matériel. — *Virus de Carré.* — Deux souches : l'une entretenue sur furet, l'autre propagée sur œuf.

Virus bovipestique lapinisé. — Souche Nakamura III (4).

Virus bovipestique. — Souche récemment isolée.

Bovins. — Provenant de régions indemnes de peste bovine, ou reconnus réceptifs (par épreuve de séroneutralisation).

Lapins. — Sujets de 1,5 kg, élevés à Dakar.

Méthodes. — *Recherche des anticorps anti-virus de Carré.* — Elle s'effectue par séro-neutralisation *in ovo* selon la technique [Fontaine (5)].

Recherche des anticorps anti-bovipestiques. — Elle s'effectue suivant la méthode de Scott et Brown (6).

Étude sérologique du comportement du virus de Carré chez le Bœuf et rapports avec l'immunité antibovipestique. — Cette étude a été effectuée à l'occasion de l'expérience précédemment rapportée (2). Huit lots de quatre bovins reçoivent une injection de virus de Carré, aux doses indiquées au tableau I. Ils sont éprouvés 23 jours plus tard à l'aide de virus bovipestique.

Le sérum prélevé avant inoculation de virus de Carré, et 22 jours après est examiné par séro-neutralisation *in vivo* pour recherche des anticorps neutralisant le virus de Carré.

Durée de l'immunité antibovipestique conférée par le virus de Carré et persistance des anticorps neutralisant le virus de Carré chez le Bœuf. — Des bovins reçoivent une dose sûrement vaccinale de virus de Carré (souche furet) et, après un temps déterminé, une inoculation de virus

bovipestique. Des prélèvements successifs de sérum permettent de déterminer le taux des anticorps neutralisant le virus de Carré.

Étude sérologique du comportement du virus de Carré chez le Lapin, et rapports avec l'immunité antibovipestique. — Des inoculations répétées de virus de Carré (souche entretenue sur furet) sont faites à des lapins (tableau III). Du sérum est prélevé au terme des injections pour recherche des anticorps neutralisant le virus de Carré. Une épreuve est pratiquée avec le virus bovipestique lapinisé.

RÉSULTATS. — *Étude sérologique du comportement du virus de Carré chez le Bœuf, et rapports avec l'immunité antibovipestique.* — Le tableau I rassemble les résultats des séro-neutralisations effectuées à l'aide des sérums prélevés avant inoculation et 22 jours après, et ceux de l'épreuve par virus bovipestique.

TABLEAU I.

Virus Carré.		Sérums contenant des anticorps.		Animaux résistant à la peste bovine.
Nature.	Doses (mg).	Nombre.	Titre neutralisant.	
Rate furet	900	4/4	1:15 à 1:300	4/4
»	150	2/4	1:30 à 1:100	2/4
»	15	2/4	1:50	2/4
»	1,5	0/4	–	0/4
Cerveau furet	1 500	4/4	1:50 à 1:100	4/4
Virus avianisé	10 000	1/4	1:25	1/4
»	1 000	1/4	1:2	2/4
»	100	0/4	–	0/4

Pour les cinq premiers lots, recevant du virus d'origine furet :

1° Le titre neutralisant des sérums est nul chez certains animaux, relativement élevé chez d'autres. Il n'y a pas de sérums douteux.

2° Seuls, les animaux possédant des anticorps résistent à la peste bovine.

3° Cette résistance à la peste bovine est totale ou nulle.

4° Le titre en anticorps est indépendant de la dose injectée. L'inoculation du virus de Carré provoque donc l'évolution chez le Bœuf d'une infection inapparente mais génératrice d'anticorps neutralisants et d'immunité antibovipestique.

Le virus de Carré avianisé, même à fortes doses, provoque rarement l'apparition d'anticorps, et à faible titre, qui confèrent cependant une immunité solide à l'épreuve par virus bovipestique.

Recherche de la persistance des anticorps neutralisant le virus de Carré chez le Bœuf, et durée de l'immunité antibovipestique conférée (Tableau II).

Quatre veaux éprouvés par inoculation de virus bovipestique respectivement 111, 180 et 194 jours après « vaccination » survivent sans présenter de réaction thermique ou clinique. La durée de l'immunité est supérieure à 6 mois.

Étude sérologique du comportement du virus de la maladie de Carré chez le Lapin; rapports avec l'immunité antibovipestique. — Le tableau III

résume les inoculations de virus de Carré (furet) effectuées chez les lapins, les résultats de la recherche des anticorps neutralisant le virus de Carré *in ovo* et ceux de l'épreuve par virus bovipestique lapinisé.

TABLEAU II.

Persistance des anticorps neutralisant le virus de Carré.

Nombre de jours depuis l'inoculation du virus de Carré.	Titre neutralisant 50 % des sérums.						
	1 906.	84.	85.	86.	87.	88.	89.
Avant......	0	0	0	0	0	0	0
21........	–	1:80	1:20	–	1:10	1:40	1:80
45........		1:80	M	–	M	1:40	1:80
110........	–	M	–	1:100	–	–	–
127........	1:18	–	–	–	–	–	–
172........	–	–		–	–	1:40	1:80
188........	1:4	–	–	–	–	–	–

M, sujet mort accidentellement.

TABLEAU III.

Expérience n°	Numéro du lapin.	Nombre d'injections et voie.	Dose totale injectée (rate de furet) (mg).	Intervalle entre première injection et prélèvement du sérum (jours).	Titre anti-corps *in ovo*.	Résultat épreuve par virus bovipestique lapinisé.
a.........	1	5/S. C.	1 800	33	0	R
b.........	2	3/S. C.	2 400	26	0	R
c.........	3	4/I. V.	2 400	17	0	R
	4	4/I. P.	2 400	17	0	R

R, réaction typique.

La quantité d'antigène injectée devrait, eu égard au poids de sujets, être suffisante pour stimuler, sans multiplication dans l'organisme, la production d'anticorps. Le Lapin se montre donc incapable de réagir à l'antigène « maladie de Carré » et ne peut être protégé contre une épreuve par virus bovipestique lapinisé.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) P. GORET, P. MORNET, Y. GILBERT et CH. PILET, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2564.
(2) P. MORNET, P. GORET, Y. GILBERT et Y. GOUEFFON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2815.
(3) P. GORET, P. MORNET, Y. GILBERT, CH. PILET et G. ORTH, *Ann. Inst. Pasteur*, 1960 (sous presse).
(4) Y. GILBERT et P. MORNET, *Rev. Élev. Méd. Vét. Pays trop.*, 11, 1958, p. 117.
(5) J. FONTAINE, *Bull. Acad. Vét. Fr.*, 32, 1959, p. 81.
(6) G. R. SCOTT et R. D. BROWN, *J. Comp. Path.*, 248, 1958, p. 308.

(*Laboratoire Central de l'Élevage « Georges Curasson », Dakar.*)

IMMUNOLOGIE. — *Études sur le mécanisme de l'encéphalite allergique chez le Rat* [1]. Note de MM. **Hilary Koprowski**, **Alain Paraf**, **Rupert Billingham** et **Georges Jervis**, présentée par M. Gaston Ramon.

L'induction de l'encéphalite allergique chez le Rat nouveau-né est possible, mais la maladie n'apparaît qu'après un délai de 6 semaines chez 30 % des animaux. Le transfert passif de l'encéphalite allergique peut être réalisé chez des rats de souche consanguine par injection de cellules provenant d'animaux immunisés depuis 7 à 9 jours.

La plupart des auteurs, à la suite des travaux de Kabat [2] et Morgan [3], invoquent un processus immunologique pour expliquer le mécanisme de l'encéphalite allergique. Ils se fondent sur ce que, d'une part, la maladie caractéristique apparaît 12 à 15 jours après l'inoculation d'antigène, d'autre part, les lésions siègent uniquement au niveau du système nerveux central et n'apparaissent qu'après injection de substance nerveuse. Chez le Rat, Lipton et Freund [4], puis Patterson [5], mélangeant de la moelle épinière à des substances adjuvantes de l'immunité et inoculant l'ensemble par voie intradermique à des rats âgés de 6 à 8 semaines, observent l'encéphalite allergique chez près de 100 % des animaux. Waksman [6] et nous-mêmes [7] n'obtenons que 60 % de succès. Patterson [8], se fondant sur le principe de la tolérance immunitaire, a montré que l'encéphalite allergique peut être transférée, chez des rats non consanguins, par injection de cellules lymphoïdes provenant de rats donneurs spécifiquement immunisés par de la moelle épinière de cobaye.

Nous relaterons ici deux groupes d'expériences destinées à élucider autant que possible, d'une part le mécanisme de l'inhibition du type Patterson, d'autre part la nature immunologique de l'encéphalite allergique.

1. *Induction de l'encéphalite allergique par inoculation d'antigène immédiatement après la naissance.* — Si l'inhibition suscitée par l'injection d'antigène à la naissance était due à l'induction de tolérance, l'adjonction d'adjuvant à l'antigène devrait favoriser et augmenter cette capacité. 87 ratons de souche Lewis sont inoculés par voie intrapéritonéale dans les 24 h qui suivent la naissance avec 0,3 ml d'une suspension de moelle épinière de cobaye mélangée à des adjuvants de l'immunité selon la technique de Freund [4]. 20 ratons provenant des mêmes portées, ou de familles différentes, reçurent dans les mêmes conditions un mélange d'eau distillée et d'adjuvants de Freund. Sur 87 ratons inoculés avec le mélange suspension de moelle épinière-adjuvants 59 meurent, pour la plupart dans les quelques jours suivant l'injection, ou demeurent chétifs et sont éliminés. Sur 20 rats, témoins 11 seulement survivent. Tous les animaux sont sacrifiés après 9 semaines d'observation. Les examens histologiques sont effectués sur 24 rats parmi 39 animaux.

Dans le premier lot comprenant 28 animaux inoculés avec la suspension moelle épinière-adjuvants, 10 présentèrent des signes cliniques ou histologiques d'encéphalite allergique (manchons périvasculaires et démyélinisation). La maladie débute en moyenne 6 semaines après l'injection. Un seul des 11 animaux témoins présenta une encéphalite allergique typique (tous les animaux de ce lot furent examinés histologiquement).

2. *Transmission passive de l'encéphalite allergique.* — Des rats Lewis donneurs, âgés de 5 à 6 semaines, sont sensibilisés de la façon décrite précédemment. 6 à 13 jours plus tard, les rats sont sacrifiés et l'on prélève aseptiquement les ganglions jugulaires, axillaires, inguinaux et mésentériques. Les ganglions lymphatiques provenant de 2 à 4 donneurs sont généralement mélangés, parfois les tissus d'un seul donneur sont utilisés. Les cellules sont préparées selon la technique décrite par Billingham ([9]). Dans deux expériences, les cellules furent soumises à une pression suffisante pour les faire éclater, de façon à obtenir un extrait cellulaire. Les animaux receveurs sont des rats Lewis âgés de 6 à 7 semaines. Ils reçoivent par voie veineuse 200 à 500 millions de cellules ou, par voie cérébrale, de 20 à 50 millions de cellules. Dans deux espériences, les rats furent inoculés par voie cérébrale avec un extrait correspondant à 35 millions de cellules. Tous les animaux receveurs sont sacrifiés entre 5 et 13 jours après l'injection de cellules. Les cerveaux et les moelles épinières des donneurs et des receveurs sont prélevés après le sacrifice et sont soumis à un examen histologique.

Les cellules de 37 rats donneurs furent inoculées à 48 rats receveurs parmi lesquels 4 seulement présentèrent, sans signe clinique, les lésions caractéristiques de l'encéphalite allergique. Parmi ces 4 animaux, 3 avaient reçu une injection intraveineuse de 200 millions de cellules vivantes prélevées 9 jours après la sensibilisation chez 3 donneurs. Soulignons que, parmi les 3 donneurs, 2 étaient des frères et sœurs des 3 receveurs ayant présenté une encéphalite allergique. Le 4e receveur ayant montré des lésions histologiques caractéristiques avait reçu, par voie cérébrale, un extrait cellulaire correspondant à 35 millions de cellules ganglionnaires prélevées chez 4 rats, 7 jours après la stimulation antigénique.

Retenons enfin que les cellules provenant de 7 rats donneurs ayant présenté des signes pathognomoniques, cliniques et histologiques d'encéphalite allergique n'ont pas suscité l'apparition de la maladie chez les receveurs : ceci semble indiquer que lorsque l'encéphalite est apparue chez les donneurs, les anticorps ont été libérés par les cellules formatrices. Ils ne peuvent être transmis passivement en quantité suffisante pour susciter la maladie chez les receveurs par les cellules ganglionnaires qui, à ce moment, ont probablement dépassé le stade de la phase exponentielle de la synthèse des anticorps. Cependant une inconnue subsiste : dans quelles conditions les anticorps vont-ils être libérés des cellules formatrices pour se fixer sur la cellule nerveuse et y a-t-il un rapport entre cette

fixation et l'absence d'anticorps au sein de la cellule lymphatique formatrice ?

Discussion et conclusions. — Le premier groupe d'expériences indique que les rats nouveau-nés sont moins sensibles et réagissent plus tardivement que les jeunes adultes à l'inoculation de matière cérébrale. Deux raisons peuvent être invoquées : ou bien le nouveau-né est incapable de synthétiser une quantité assez importante d'anticorps pour léser suffisamment le système nerveux central, ou bien les cellules nerveuses ne sont sensibles à l'action des anticorps que chez l'animal âgé de 3 ou 4 semaines. Il nous semble cependant que la deuxième hypothèse est plus plausible que la première. On sait en effet [6] que les cellules nerveuses du raton nouveau-né ont une teneur très faible en myéline et la myélinisation n'apparaît complète que 3 ou 4 semaines après la naissance. Il fut démontré que les substances actives intervenant dans la stimulation antigénique se rencontraient surtout dans la substance blanche riche en myéline. On peut penser que les récepteurs cellulaires des anticorps ne sont présents que lorsque la myélinisation est complète, c'est-à-dire vers la 4e semaine, et que 2 semaines sont nécessaires, comme chez le Rat adulte, pour induire l'encéphalite allergique : ainsi s'expliquerait la période de latence de 6 semaines observée chez les nouveau-nés. L'examen de ces résultats peut faire penser que le mécanisme de l'inhibition observée par Patterson relève plutôt d'un phénomène de blocage immunitaire ou de sensibilisation subclinique que d'une tolérance induite. Le second groupe d'expériences confirme et étend les résultats obtenus par Patterson concernant le transfert passif de l'encéphalite allergique. Nous observons qu'il n'est pas nécessaire de rendre les receveurs tolérants aux cellules du donneur pour transmettre passivement l'encéphalite allergique, si l'on prend soin d'utiliser une souche de rats consanguins. L'une de nos expériences montre qu'il est possible de transmettre l'affection par un broyat de cellules, ce qui semblerait indiquer que des anticorps « solubles » seraient en cause.

(1) Ce travail a été réalisé grâce à une bourse d'études de l'Académie nationale des Sciences des États-Unis.

(2) E. A. Kabat, A. Wolf et A. E. Bezer, *J. Exptl. Med.*, 85, 1947, p. 117.
(3) I. M. Morgan, *J. Exptl. Med.*, 85, 1947, p. 131.
(4) M. M. Lipton et J. Freund, *J. Immunol.*, 71, 1953, p. 98.
(5) P. Y. Patterson, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 73, 1958, p. 811.
(6) B. H. Waksman, *J. Neuropath. Exp. Neur.*, 18, 1959, p. 397.
(7) A. Paraf, R. Billingham, G. Jervis et H. Koprowski (sous presse).
(8) P. Y. Patterson, *J. Exp. Med.*, 3, 1960, p. 119.
(9) R. E. Billingham et L. Brent, *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, 242, 1959, p. 439.

(*Wistar Institute, Philadelphie*
et Laboratoire Recherches Vétérinaires, Alfort.)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Un cas de granulome testiculaire à blastomycètes.* Note de MM. **Jacques Meyer**, **René Sartory**, **Jacques Malgras**, **Eugène Blum** et **André Batzenschlager**, transmise par M. Gaston Ramon.

Les auteurs rapportent le deuxième cas mondial d'une orchi-épididymite histiocytaire due à un *Candida* mis en évidence par l'étude microbiologique, histologique et sérologique.

On sait que les Blastomycoses internes, en particulier les Moniliases et autres infections levuriennes prêtent encore à des discussions sur la pathogénéité de ces organismes [Benedek (1)].

Nous rapportons une observation de mycose testiculaire étudiée au point de vue anatomo-pathologique, histo-bactériologique et sérologique. Il s'agit d'un homme de 70 ans, cultivateur, qui consulte l'un de nous le 7 août 1959 pour un gros testicule droit avec gros épididyme évoluant depuis de nombreux mois sans régression, malgré différents traitements, augmentant même de volume. Le malade n'a pas de température; au toucher rectal la prostate est augmentée de volume, les urines sont claires et contiennent de fortes traces d'albumine.

Le 14 août 1959 on procède (E. Blum) à une semi-castration pour suspicion de tumeur du testicule. L'examen histologique pratiqué à l'Institut d'Anatomopathologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg [A. Batzenschlager (2)] montre qu'il ne s'agit pas d'une tumeur du testicule, mais d'une orchite chronique histiocytaire résorptive, avec absence de tout signe histologique de malignité. Avant l'intervention chirurgicale, les examens biologiques ont été pratiqués; ils sont tous sans particularité, en dehors de la vitesse de sédimentation qui est fortement accélérée (40/70). A l'examen de contrôle pratiqué le 29 septembre, on constate du côté non opéré une tuméfaction molle de l'épididyme; la vitesse de sédimentation est toujours augmentée et l'albuminurie n'a pas disparu. La prostate n'a pas régressé. On pratique donc un prélèvement aseptique des urines et des sécrétions prostatiques qui montrent à l'examen direct et cultural la présence d'un Blastomycète avec une flore de surinfection assez variée.

L'examen histomicroscopique est alors repris avec une méthode de coloration spécifique pour les Blastomycètes; il s'agit de la technique de Gridley (3) modifiée, qui montre la présence d'éléments ronds ou ovalaires, se colorant nettement en rouge et qui se trouvaient surtout localisés dans le syncitium sertolien des tubes séminifères. Il s'agit d'un Blastomycète intracellulaire, prouvant histologiquement une blastomycose du testicule.

Par culture et après plusieurs passages, nous avons pu isoler définitivement le Blastomycète à l'état de pureté et nous l'avons étudié sur les milieux habituellement employés en mycologie : Jus de pomme de terre, Sabouraud glucosé, milieu P. C. B. et de Gorodkowa. Nous avons constaté

qu'il s'agit d'un champignon levuriforme anascosporé. Les caractères macroscopiques, biologiques et biochimiques ont été déterminés d'après les données de Lodder et Kreger-Van Rij [4] et de Coudert [5]. Ces examens ont permis de ranger l'organisme dans le genre Candida. Le zymogramme et l'auxanogramme n'ont pas permis jusqu'à présent de déterminer définitivement l'espèce pathogène et ces recherches continuent.

D'autre part, nous avons effectué une étude sérologique avec le sérum du malade et des immunsérums de lapins immunisés au moyen de l'organisme isolé, de *Candida krusei*, de *C. parapsilosis* et de *C. albicans*. Nous avons employé un antigène-broyat préparé selon les indications de Bessière [6].

Nous avons de plus eu recours aux réactions d'agglutination en employant des suspensions levuriennes à des concentrations de 1/45, 1/66 et 1/75, et des dilutions d'immunsérums de 1/50, 1/100, 1/200, 1/400, 1/800, 1/1600 et 1/3200. L'agglutination de la suspension de l'organisme en étude était positive jusqu'à la dilution de 1/3200; celle de *C. parapsilosis* jusqu'à 1/400; celle de *C. krusei* et de *C. albicans* était négative dans l'ensemble.

Les réactions de déviation du Complément ont été effectuées par la méthode de Kolmer, en employant l'antigène-broyat de nos microorganismes :

Sérum du malade dilué à 1/4 (trois prélèvements successifs) : ++++;
Sérum du lapin immunisé avec l'organisme en étude, dilué à 1/4 : ++++;
Immunsérum de *C. parapsilosis* dilué à 1/4 : ++;
Immunsérum de *C. krusei* pur : ++;
Immunsérum de *C. krusei* dilué à 1/4 : —;
Immunsérum de *C. albicans* pur : —;
Immunsérum de *C. albicans* dilué à 1/4 : —.

On constate que la réaction d'agglutination est positive pour le germe isolé et faiblement positive pour *Candida parapsilosis*. Les réactions sérologiques avec le sérum du malade sont restées positives au même titre pendant 4 mois après ablation du granulome. Quant à la déviation du Complément, le résultat est également positif pour l'organisme isolé à un taux supérieur que celui des réactions croisées avec les *Candida paraspilosis* et *krusei*. Les réactions de sérodiagnostic prouvent ainsi que l'agent infectieux isolé à partir des urines et des sécrétions prostatiques et mis en évidence dans les coupes histologiques est du genre *Candida*, avec forte présomption pour une espèce non encore déterminée, étant donné le taux nettement plus élevé de ces réactions que celui des espèces témoin (*Candida krusei*, *parapsilosis* et *albicans*).

Le premier cas de granulome à *Candida* a été décrit par Bontke [7] dont la publication a attiré l'attention de l'un de nous.

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence l'agent mycosique d'une orchi-épididymite chronique histiocytaire et giganto-cellulaire, avec toutes les preuves que Benedek exige, c'est-à-dire concordance des examens

microbiologiques, histologiques et sérologiques; nos observations apportent peut-être une preuve à la théorie de la pénétration ascendante de l'agent infectieux, puisque nous avons pu démontrer que l'épididyme et les canaux séminifères étaient également touchés par l'infection, ce qui n'était pas le cas dans l'observation de Bontke.

Nous tenons donc à attirer l'attention sur la nécessité, dans des cas cliniquement analogues, de contrôler l'origine mycosique éventuelle de l'infection.

Nous publierons ailleurs les détails microbiologiques, sérologiques, ainsi que des microphotos concernant ce cas ([8]).

(1) T. Benedek, *voir* Grumbach et Kikhuth, *Die Infektionskrankheiten des Menschen*, Thieme, Stuttgart, 1958, p. 1479.

(2) A. Batzenschlager et R. Prévot, *J. Urol.*, 65, nos 7-8, 1959, p. 566.

(3) M. F. Gridley, *Amer. J. Clin. Path.*, 23, 1953, p. 303.

(4) Lodder et Kreger-Van Rij, *The Yeasts*, Amsterdam, 1952.

(5) Coudert, *Guide pratique de Mycologie médicale*, Masson, Paris, 1955.

(6) Bessière, Rioux, Bastide et Bastide, Société de Pharmacie de Montpellier, 15 janvier 1959.

(7) E. Bontke, *Z. Urologie*, 48, no 12, 1955, p. 787.

(8) Travail du Laboratoire de Microbiologie de la Faculté de Pharmacie et de l'Institut d'Anatomie-Pathologie de la Faculté de Médecine de Strasbourg.

CANCÉROLOGIE. — *Inhibition de la cancerogenèse du nickel et libération de l'histamine engagée.* Note (*) de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Le sel monocalcique disodique d'éthylène diamine tétraacétique utilisé pour combattre la cancérogenèse provoquée par le nickel libère l'histamine captée par le métal. Il semble qu'il y ait entre l'inhibition de la tumorogenèse et la libération de l'histamine une parenté déjà apparue sous une forme différente dans le cas de carbures cancérigènes.

La complexion du nickel (Ni) par l'histamine (Hi) déjà entrevue aux solutions aqueuses diluées par une étude électrochimique ([1]), ([2]), ([3]) a été reprise et confirmée par la méthode des variations continues appliquée à l'absorption lumineuse selon Paul Job. Divers sels de Ni mis au contact de Hi en phase aqueuse laissaient prévoir la formation de plusieurs bases complexes dans certains cas ([4]). Aux solutions concentrées, des cristaux apparaissent en 24 h. Les complexes suivants sont ainsi caractérisés :

$(NO_3)_2\,[NiHi_2]\,nH_2O$ cristal bleu, biaxe, ayant un très bon plan de clivage et un pléochroïsme intense (*fig.* 1).

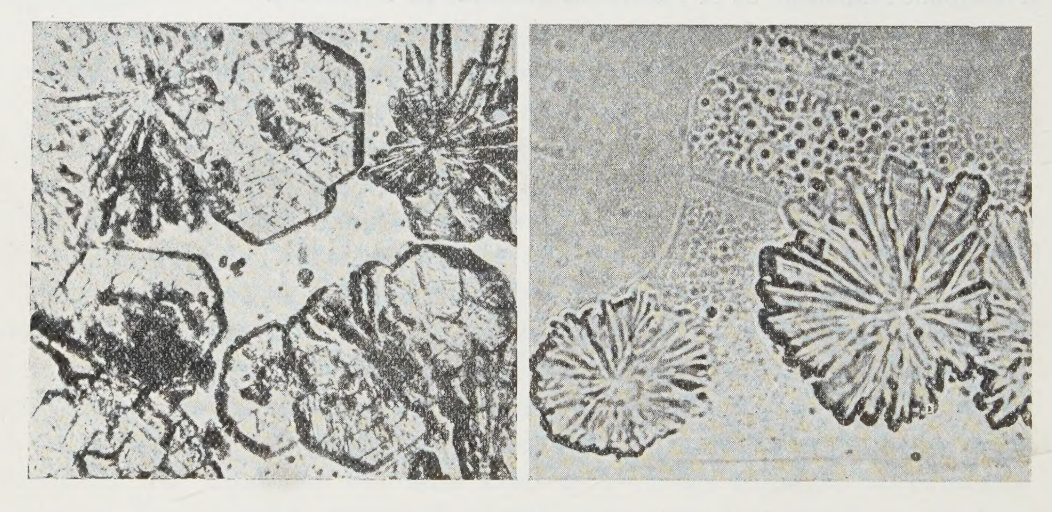


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cristallisation de $(NO_3)_2\,(NiHi_2)\,n\,H_2O$.

Fig. 2. — Cristallisation de $(NO_3)_2\,(NiHi_3)\,n\,H_2O$.

$(NO_3)_2\,[NiHi_3]\,nH_2O$ cristal violet uniaxe négatif, hexagonal, très biréfringent (*fig.* 2).

$Cl_2\,[NiHi_3]\,nH_2O$ cristal violet, uniaxe positif, hexagonal, peu biréfringent (*fig.* 3).

$SO_4\,[NiHi_3]\,nH_2O$ cristal violet, biaxe négatif, n'ayant pas de pléochroïsme.

Son clivage est bon, sa biréfringence est faible (*fig.* 4).

D'autre part, on sait que Ni, à l'état de poussière métallique, provoque la naissance de cancers *in situ* (voies respiratoires chez les ouvriers de l'industrie) ([5]) et que le sel monocalcique, disodique d'éthylène diamine tétraacétique (E. D. T. A.) entrave la cancérogenèse ainsi provoquée, le nickel se substituant au calcium dans le chélate qui s'élimine.

Étant donné l'affinité considérable de Ni pour Hi, il est intéressant de

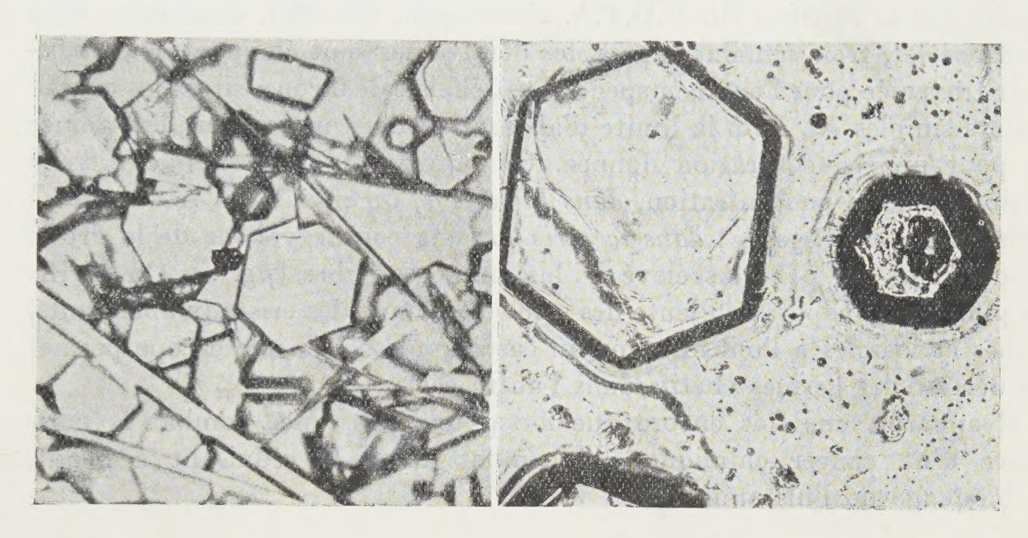


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Cristallisation de $Cl_2\,(NiHi_3)\,n\,H_2O$.

Fig. 4. — Cristallisation de $SO_4\,(NiHi_3)\,n\,H_2O$.

voir quel sera le choix du métal, celui-ci une fois mis en présence du sel E. D. T. A. et de Hi réunis. Il y a lieu de considérer que si Hi est infiniment soluble, le sel E.D.T.A. est peu soluble dans l'eau.

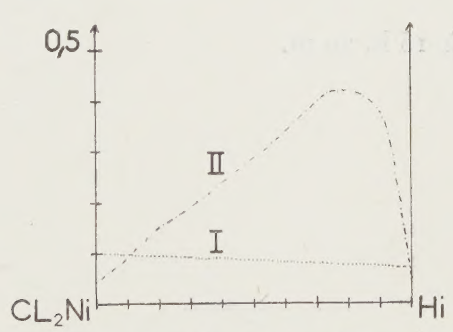


Fig. 5. — Variations continues. Densité optique des mélanges de solutions aqueuses équimoléculaires Cl_2 Ni-Hi après trois semaines de contact. Concentration $c = 0{,}01$ M; $\lambda = 2\,500$ Å.

Courbe I : Complexion annulée par le sel E. D. T. A., $e = 0{,}05$ cm.

Courbe II : Complexion normale, $e = 1$ cm.

Le chlorure de nickel semble tout indiqué pour cette étude. Le complexe (Ni, Hi_3) qui se forme seul à l'état cristallisé apparaît aussi en solution (*fig.* 5).

Deux séries identiques de mélanges de solutions équimoléculaires Ni, Hi sont préparées selon la méthode des variations continues. Chaque série comporte des concentrations s'échelonnant de 0,01 à 0,1 M. Dans l'une des séries (*série II*) la poudre du sel E.D.T.A. est dispersée.

Bien qu'il soit peu soluble dans l'eau, le sel est lentement solubilisé par le milieu où le complexe Ni, Hi préexiste, et *la réaction* Ni, Hi *régresse tandis que la réaction* Ni, E.D.T.A. *s'accomplit.* En effet, examinées dans l'ultraviolet, trois semaines après, les deux séries sont éloquentes. L'épaisseur traversée pour l'examen spectral est choisie de façon à situer les constituants simples Ni, Hi à la limite d'absorption dans une région déterminée et pour une concentration donnée. On observe, indépendamment de la région et de la concentration, *dans la série I*, un maximum très accusé : l'histamine est engagée; *dans la série II*, une courbe voisine de la droite d'additivité, un pH plus élevé : l'histamine est libre (*fig.* 5). On vérifie de plus que l'évaporation lente des solutions donne des cristaux abondants, riches et visibles à l'œil nu dans un cas quand seul le microscope permet de déceler des germes chétifs dans l'autre cas.

Il apparaît une fois encore que lorsqu'une substance combat la naissance d'un cancer chimique elle combat aussi, le réduisant à néant, le bloquage de l'histamine.

(*) Séance du 20 avril 1960.

(1) O. Eichler et G. Meyer, *Die Naturwiss.*, 3-5, 1948, 35 Jahrg., p. 93.
(2) A. Albert, *Bioch. J.*, 50, 1951, p. 690.
(3) B. L. Mickel et A. C. Andrews, *J. Amer. Soc.*, 77, 1955, p. 323 et 5291.
(4) S. Hatem, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2423.
(5) J. Gwynne Morgan, *Brit. J. Med.*, 15, nº 4, 1958, p. 224.
(6) S. Hatem, *Chimia*, 4, 1960, p. 59.

La séance est levée à 15 h. 20 m.

L. B.